

Elastische Anomalien in Seltenerd-Chalkogeniden

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Harald Fütterer

aus

Gelsenkirchen

Bochum 1988



Elastische Anomalien
in Seltenerd-Chalkogeniden

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Elastische Anomalien in Seltenerd-Chalkogeniden

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Harald Fütterer

aus

Gelsenkirchen

Bochum 1988

Dissertation eingereicht am

21.6.88

Tag der mündlichen Prüfung

11.11.88

Referent

Prof. Dr. Pelzl

Korreferent

Priv. Dozent Dr. Westerholt

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>Einleitung</u>	1
<u>2</u>	<u>Eigenschaften der Seltenerd-Chalcogenide</u>	4
<u>3</u>	<u>Elastische Konstanten</u>	9
3.1	Herleitung der elastischen Konstanten aus thermodynamischen Potentialen	9
3.2	Symmetrieadaptierte elastische Konstanten und Ver- zerrungen	13
3.3	Das Hookesche Gesetz	15
3.4	Ausbreitung elastischer Wellen durch einen Kristall	18
3.5	Dämpfung von Ultraschallwellen im Kristall	20
<u>4</u>	<u>Modelle zur Beschreibung der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten</u>	23
4.1	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten	23
4.1.1	Temperaturabhängigkeit in der quasiharmonischen Näherung	24
4.1.2	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags in Übergangsmetallen	25
4.2	Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten	33
4.2.1	Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten für die magnetische Sättigung	33
4.2.2	Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten in Vieldomänenkristallen	43
4.3	Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten im paramagnetischen Bereich	47
<u>5</u>	<u>Experimenteller Aufbau</u>	49
5.1	Ultraschallanlage und Meßmethode	49
5.2	Probenhalter	52
5.3	Probenpräparation	53
5.4	Interface zur Temperatur-, Magnetfeld- und Frequenzmessung	56

5.5	Abschätzung der Meßgenauigkeit	57
5.5.1	Genauigkeit Schallgeschwindigkeitsmessung	57
5.5.2	Genauigkeit der Temperaturmessung	58
5.5.3	Korrektur der elastischen Konstanten infolge thermischer Ausdehnung der Probe	59
<u>6</u>	<u>Ergebnisse der temperatur- und druckabhängigen Messungen</u>	60
6.1	Meßergebnisse von La_3S_4 und $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$	60
6.2	Meßergebnisse von La_3Se_4	67
6.3	Meßergebnisse von Ce_3S_4	69
6.4	Meßergebnisse von Pr_3S_4 und Pr_3Se_4	71
6.5	Meßergebnisse von Nd_3Se_4	74
6.6	Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten von La_3S_4 und Ce_3S_4	77
6.7	Diskussion	82
<u>7</u>	<u>Ergebnisse der magnetfeldabhängigen Messungen</u>	84
7.1	Meßergebnisse von Ce_3S_4 für $T < T_{\text{mag}}$	84
7.1.1	Messungen von C_{11}	84
7.1.2	Messungen von $C' = (C_{11} - C_{12})/2$	88
7.1.3	Messungen von C_{44} (Kristallrichtung [001])	90
7.1.4	Messungen von C_{44} (Kristallrichtung [110])	93
7.1.5	Dämpfung der Ultraschallechos von C_{44} bei 1.5 K in Abhängigkeit vom Magnetfeld	96
7.1.6	Dämpfung der Ultraschallechos von C_{44} zwischen 23 K und 1.47 K	99
7.2	Meßergebnisse von Ce_3S_4 für $T > T_{\text{mag}}$	101
7.3	Diskussion der Ergebnisse von Ce_3S_4 für $T < T_{\text{mag}}$	102
7.4	Meßergebnisse von Nd_3Se_4 für $T < T_{\text{mag}}$	110
7.4.1	Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{11}	110
7.4.2	Korrelation zwischen magnetischer und magnetoelastischer Hysteresekurve	113
7.4.3	Temperaturabhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve	116
7.4.4	Magnetfeldabhängigkeit von C_{44}	118
7.4.5	Magnetfeldabhängigkeit von C'	120

7.4.6	Abhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve der elastischen Konstanten C' von der Magnetfeldrichtung	124
7.4.7	Diskussion der magnetfeldabhängigen Messungen an Nd_3Se_4	127
7.5	Meßergebnisse von Nd_3Se_4 für $T > T_{\text{mag}}$	136
7.5.1	Ergebnisse von C'	136
7.5.2	Ergebnisse von C_{44}	139
7.5.3	Diskussion	144

8	<u>Zusammenfassung</u>	146
---	------------------------	-----

Anhang

A1	Interfacebausteine	148
A1.1	DA-Stromgeberkarte	148
A1.2	AD-Wandlerkarte	150
A1.3	Frequenzzähler	152
A2	Ausgewählte Meßtabellen	154

	<u>Literaturverzeichnis</u>	156
--	-----------------------------	-----

Einleitung

Die Seltenerd-Chalkogenide der Zusammensetzung SE_3X_4 mit $SE = La, Ce, Pr, Nd$ und $X = S, Se$ bilden physikalisch interessante Systeme, die bereits Gegenstand vieler Untersuchungen waren /1-24/.

Sie kristallisieren in der Thoriumphosphidstruktur (Th_3P_4) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und sind metallische Leiter. Die Kationenkonzentration der Verbindungen kann ohne Zerstörung der Th_3P_4 Struktur bis zur Zusammensetzung SE_2X_3 erniedrigt werden. Dann liegt ein Halbleiter vor.

Bei den Seltenerd-Chalkogeniden gibt es Verbindungen, welche sowohl einen strukturellen als auch einen supraleitenden Phasenübergang haben, solche die einen strukturellen sowie einen magnetischen Phasenübergang besitzen und solche, die nur einen magnetischen Phasenübergang aufweisen.

Die kubische Hochtemperaturphase ist bei einigen Seltenerd-Chalkogeniden nicht stabil. La_3S_4 und Pr_3S_4 zeigen bei tiefen Temperaturen einen strukturellen Phasenübergang von kubischer zu tetragonaler Symmetrie. Bisher ist die Natur dieses strukturellen Phasenübergangs unklar geblieben.

Ob es sich um einen Band-Jahn Teller Übergang oder um einen durch akustische bzw. optische Phononen getriebenen Phasenübergang handelt wurde bisher nicht eindeutig geklärt. Die Übergangstemperatur T_{struc} ist stark von der Stöchiometrie der Seltenerd-Chalkogenide abhängig, was auf einen Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration und T_{struc} schließen läßt.

Die Instabilität der kubischen Phase zeigt sich in den elastischen Konstanten C' und C_{11} , die beide ein anomales Verhalten aufweisen. Auch bei den anderen Seltenerd-Chalkogeniden, die keinen strukturellen Phasenübergang aufweisen, wird die elastische Konstante C' weich. Im Gegensatz dazu renormiert die elastische Konstante C_{44} bei allen gemessenen Verbindungen nicht.

Das unterschiedliche Verhalten von C' einerseits und C_{44} andererseits konnte bisher nicht geklärt werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob der strukturelle Phasenübergang durch Phononen getrieben wird oder durch Bandstruktur-anomalien verursacht wird. Außerdem muß das anomale Verhalten von C' und C_{11} einerseits und das normale von C_{44} andererseits untersucht und die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit geklärt werden.

Dazu werden die elastischen Konstanten der Seltenerd-Chalkogenide in Abhängigkeit der Temperatur, des äußeren Drucks und externen Magnetfeldes untersucht.

Die Seltenerd-Chalkogenide mit Elektronen im 4f-Orbital zeigen ferromagnetische Ordnung. Durch magnetoelastische Kopplung sind daher auch die elastischen Konstanten magnetfeldabhängig.

Zur Unterscheidung der Beiträge, die eine Änderung der elastischen Konstanten bewirken, wurden magnetfeldabhängige Untersuchungen durchgeführt.

Kapitel 2 gibt eine Übersicht über die in der Literatur bereits bekannten Daten von La_3S_4 und den anderen Seltenerd-Chalkogeniden.

In Kapitel 3 werden die elastischen Konstanten eines Festkörpers definiert und deren Messung mit Hilfe von Ultraschallwellen beschrieben. Modelle, welche die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten beschreiben, werden im Kapitel 4 entwickelt.

Der experimentelle Aufbau der Pulsecho-Overlap Ultraschall-Anlage sowie das Meßverfahren sind in Kap. 5 beschrieben.

Die Ergebnisse der temperatur- und der druckabhängigen Messungen werden in Kap. 6 vorgestellt. Dabei werden die temperaturabhängigen Änderungen von C' mit Hilfe des im Kap. 4 entwickelten Deformationpotentialmodells diskutiert.

Kapitel 7 dieser Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten der elastischen Konstanten im ferromagnetischen Zustand. Dabei wird der magnetische Phasenübergang untersucht.

Es werden sowohl Messungen durchgeführt, bei denen die Temperatur konstant bleibt und das Magnetfeld variiert wird, als auch Messungen mit konstantem Magnetfeld und variabler Temperatur.

Dabei konnten magnetoelastische Effekte gemessen werden, die meines Wissens bisher noch nicht beobachtet wurden.



2 Eigenschaften der Seltenerd-Chalkogenide

Die Seltenerd-Chalkogenide SE_3X_4 mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ besitzen viele interessante physikalische Eigenschaften. Sie kristallisieren in der Th_3P_4 Struktur mit der Raumgruppe $\bar{1}43d\text{-T}_d^6$, welches ein innenzentriertes kubisches Gitter ist /1/. In einer Einheitszelle befinden sich 4 Moleküle SE_3X_4 . Die Lage der Atome in der Einheitszelle sind bei $(0,0,0)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$. Die 12 SE Atome sind in der dreifach ionisierten Form SE^{3+} vorhanden und belegen die Stellen

$$\left(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{8}, 0, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{8}, 0\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0\right); \left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right); \left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right),$$

während die 16 S bzw. die Se Atome die Plätze

$$(u, u, u); \left(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, u\right); \left(u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u\right); \left(\frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{2}+u\right); \left(\frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}+u\right);$$

$$\left(\frac{3}{4}+u, \frac{1}{4}-u, \frac{3}{4}-u\right); \left(\frac{3}{4}-u, \frac{3}{4}+u, \frac{1}{4}-u\right); \left(\frac{1}{4}-u, \frac{3}{4}-u, \frac{3}{4}+u\right)$$

einnehmen. Der freie Parameter u hat den Wert $1/12$.

Abb. 2.1 zeigt die kubische Einheitszelle der Verbindung La_3S_4 mit der Gitterkonstanten $a = 0.872 \text{ nm}$.

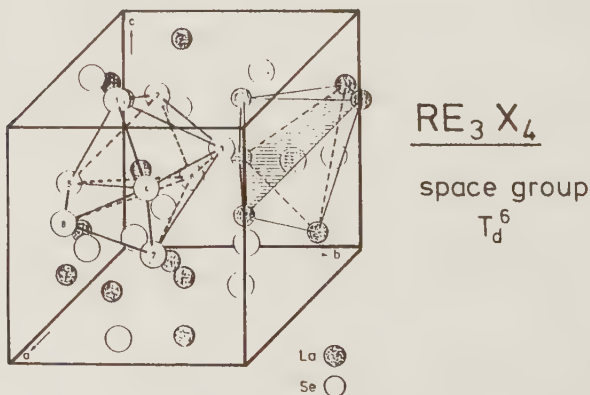


Abb. 2.1 kubische Einheitszelle von La_3S_4

Die SE Atome sind von 8 X-Atomen umgeben während das X-Atom von 6 SE Atomen in verzerrter oktaedrischer Symmetrie umgeben ist /2,3/. Einige

der SE-Verbindungen (La_3S_4 , La_3Se_4 , Pr_3S_4 , Pr_3Se_4) haben bei tiefen Temperaturen einen strukturellen Phasenübergang von kubischer zur tetragonalen Raumgruppe, der von starken akustischen Anomalien begleitet ist /4 bis 14/, während andere diesen Phasenübergang nicht aufweisen. Abb. 2.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a für La_3S_4 (von /12/).

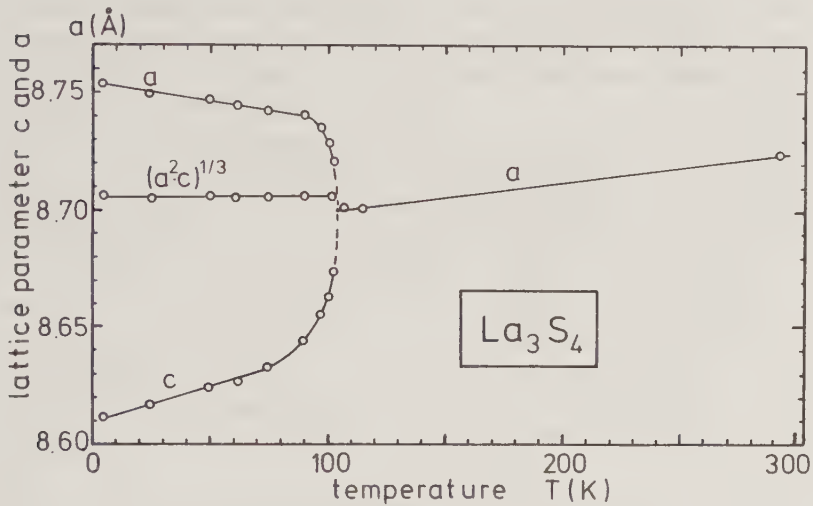


Abb. 2.2 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von La_3S_4 aus /12/

Man erkennt, daß bei 103 K das kubische Gitter in ein tetragonales verzerrt wird. In der tetragonalen Phase ist das Verhältnis der Gitterkonstanten $c/a = 0.984$ bei 5 K. Das kubische Gitter ist also nur wenig verzerrt.

Die strukturelle Phasenübergangstemperatur T_{struc} in La_3S_4 und La_3Se_4 ist eine Funktion vom angelegten Magnetfeld. Während die Phasenübergangstemperatur von La_3S_4 ohne Feld bei 103 K liegt, sinkt sie mit steigendem Feld.

Die Veränderung von T_{struc} ist proportional zum Quadrat des angelegten Feldes /8,23/.

Nur die Verbindungen La_3S_4 und La_3Se_4 werden bei den Sprungtemperaturen T_{SL} von ca. 8.3 K bzw 7.4 K supraleitend /9,11,13,15,16/ und durchlaufen, wie schon oben bemerkt einen strukturellen Phasenübergang bei 103 K und 70 K. Die Sprungtemperaturen T_{SL} sind stark druckabhängig. Messungen von Eiling /17/ zeigten, daß sie bei einem angelegten Druck von 1.8 GPa bei La_3S_4 von 8.3 K auf 12.3 K ansteigt.

Die Verbindungen mit Elektronen im 4f Orbital wie Ce^{3+} , Pr^{3+} und Nd^{3+} besitzen lokalisierte magnetische Momente. Sie ordnen deshalb alle bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch /14,18,19-22/.

	a(nm)	T_{struc} (K)	T_{SL} (K)	T_{mag} (K)
La_3S_4	0.872	103 (99)	8.3	-
La_3Se_4	0.9055	70 (9)	7.4	-
Ce_3S_4	0.8623	-	-	7.2
Pr_3S_4	0.8572	50 (-)	-	13.2
Pr_3Se_4	0.8915	42 (28)	-	13.1
Nd_3Se_4	0.8834	-	-	53

Tabelle 2.1 Zusammenstellung der Phasenübergangstemperaturen der gemessenen Verbindungen.

Tabelle 2.1 zeigt eine Zusammenstellung aller Phasenübergangstemperaturen der gemessenen Verbindungen. Dabei bedeuten T_{mag} die magnetische, T_{struc} die strukturelle sowie T_{SL} die supraleitende Phasenübergangstemperatur in Kelvin. Werte in Klammern sind die in dieser Arbeit experimentell gefundenen Temperaturen. Die Abweichungen von den Literaturdaten sind durch unstöchiometrische Proben zu erklären.

Eine andere interessante Eigenschaft der SE_3X_4 Struktur ist, daß die Kationenkonzentration erniedrigt werden kann, ohne daß die Th_3Ph_4 Struktur zerstört oder die Gitterkonstante merklich geändert wird /11,12/.

Die Formel SE_3X_4 kann dann auch $SE_{3-x}(\)_xX_4$ geschrieben werden, wobei $(\)_x$ den Bruchteil der unbesetzten SE Plätze bedeutet. Der Parameter x kann dabei von 0 bis zu $1/3$ variieren.

Die Elektronenkonfiguration für z.B. La ist $(Xe) 4f^0 5d^1 6s^2$, für S $(Ne) 3s^2 3p^4$ und für Se $(Ar) 4s^2 3d^{10} 4p^4$. La hat noch keine Elektronen in der 4f Schale. Bei den anderen SE von Ce^{3+} bis Nd^{3+} steigt die Zahl der 4f Elektronen jeweils um eins.

In der Verbindung La_3S_4 gibt jedes La Atom 3 Elektronen ab, während jedes S Atom 2 Elektronen aufnimmt. Somit bleiben pro La_3S_4 Formeleinheit 1 Elektron und damit je Einheitszelle 4 Elektronen übrig, die in das 5d Leitungsband abgegeben werden. Da in der Elementarzelle von La_3S_4 12 La Atome sind, ist die Anzahl der freien Elektronen je La Atom $1/3$. Daraus folgt, daß die Verbindung metallische elektrische Leitfähigkeit zeigt, was durch Widerstandsmessungen bestätigt wird /12,24/. Für $x = 1/3$ liegt die Verbindung La_2S_3 vor und kein Elektron bleibt für das Leitungsband übrig. Die Verbindung verhält sich also wie ein Halbleiter. Die strukturelle Phasenübergangstemperatur, die für La_3S_4 bei 103 K liegt, reagiert sehr empfindlich auf die Leerstellenkonzentration. Wie z.B. von Westerholt et al. /12/ gezeigt wurde, liegt der Phasenübergang von $La_{2.984}S_4$ bereits bei 75 K und tritt für $x > 0.027$ nicht mehr auf.

Die experimentellen Ergebnisse bei den SE-Chalkogeniden La_3S_4 und La_3Se_4 besitzen viele Ähnlichkeiten mit den Hochtemperatursupraleitern mit A-15 Struktur, wie z.B. bei Nb_3Sn und V_3Si . Diese Verbindungen zeigen auch eine Gitterinstabilität wie die Seltenerd-Chalkogenide. Dabei zeigen sie bei den elastischen Konstanten C_{11} und C' ebenfalls ein Weichwerden wie die Seltenerd-Chalkogenide. Sie durchlaufen oftmals auch bei tiefen Temperaturen einen strukturellen Phasenübergang von kubischer Symmetrie in der Hochtemperaturphase zu tetragonaler in der Tieftemperaturphase. In der tetragonalen Phase werden diese Kristalle dann bei relativ hohen Temperaturen supraleitend.

An den A-15 Verbindungen wurden umfangreiche Untersuchungen der elastischen Eigenschaften /25-37/ mit dem Ziel durchgeführt, den Zusammenhang des strukturellen mit dem supraleitenden Phasenübergang zu verstehen. Andere Autoren untersuchten den Einfluß der magnetischen Eigenschaften auf die elastischen Konstanten /38-42/.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den elastischen Anomalien der Seltenerd-Chalkogenide, weswegen einige wichtige physikalische Konstanten der untersuchten Substanzen in Tabelle 2.2 sowie die Abmessungen der benutzten Einkristalle eingetragen sind.

	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$\theta_D(\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ th. exp.		β	γ	d_{001} (mm)	d_{110}
La_3S_4	5457	225	-	-	0.4	7.2	2.96	4.71
La_3Se_4	6567	193	-	-	0.63	6.3	-	6.28
Ce_3S_4	5675		2.57	1.47			4.675	5.31
Pr_3S_4	5814		3.58	3.8			2.912	-
Pr_3Se_4	6947		3.58	4.1			-	4.89
Nd_3Se_4	7236		3.67	3.6			3.01	2.17

Tabelle 2.2 Einige wichtige physikalische Konstanten der Seltenerd-Chalkogenide.

Tabelle 2.2 zeigt einige wichtige physikalische Konstanten der Seltenerd-Chalkogenide. Dabei bedeuten ρ die Dichte, θ_D die Debyetemperatur, μ_{eff} das theoretische bzw. experimentell gefundene effektive magnetische Moment. β und γ sind die Koeffizienten des Gitter- und Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme in $\text{mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ bzw. $\text{mJ}/(\text{K}^4 \cdot \text{mol})$ und d_{001} sowie d_{110} ist Dicke des gemessenen Kristalls in der $[001]$ bzw. $[110]$ Richtung.

3 Elastische Konstanten

Die elastischen Konstanten zweiter und höherer Ordnung werden in diesem Abschnitt aus thermodynamischen Potentialen hergeleitet.

Dabei ist zwischen drei verschiedenen Sätzen von elastischen Konstanten zweiter Ordnung zu unterscheiden /43/.

- Die Koeffizienten, welche der Ableitung der thermodynamischen Potentiale nach den Verzerrungen entsprechen
- Die Koeffizienten, welche den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung eines festen Körpers beschreiben, also die Koeffizienten im Hookeschen Gesetz
- Die Koeffizienten, welche die Ausbreitung von Schallwellen (z.B. Ultraschallwellen) im Festkörper beschreiben.

Für einen spannungsfreien Festkörper sind die drei Sätze der elastischen Konstanten zweiter Ordnung gleich. Sie unterscheiden sich aber, wenn an den Körper eine äußere Spannung angelegt wird, wie z.B. ein hydrostatischer Druck oder eine uniaxiale Spannung.

Nach Wallace /43/ erscheinen Komponenten der von außen angelegten Spannung explizit in den Koeffizienten, die durch ein Spannungs-Dehnungs- oder durch ein Ultraschallexperiment im Festkörper ermittelt werden.

Damit ist gemeint, daß ein Ultraschallexperiment nicht einfach als elastische Konstanten die Ableitung der thermodynamischen Potentiale nach den Verzerrungen liefert, sondern zusätzlich zu diesen Konstanten noch Komponenten der ursprünglich angelegten Spannung.

3.1 Herleitung der elastischen Konstanten aus thermodynamischen Potentialen

Wir betrachten einen Körper, dessen Gleichgewichtszustand nur von seiner Konfiguration, mit $\underline{X}$ bezeichnet, und der Temperatur abhängt. Die Energie des Körpers kann dann durch eine thermodynamische Zustandsfunktion dargestellt werden wie die innere Energie $U(\underline{X}, S)$, die

von der Konfiguration $\underline{X}$ und der Entropie S abhängt, oder durch die Gibb'sche freie Energie $F(\underline{X}, T)$, die von $\underline{X}$ und T abhängt /43/.

Welche der beiden Zustandsfunktionen gewählt wird, hängt von den Größen ab, die während des Experimentes konstant gehalten werden können. Wird die innere Energie gewählt, so sind $\underline{X}$ und S die unabhängigen Variablen, während der Stress und T die abhängigen sind. Bei der freien Energie $F(\underline{X}, T)$ sind dann die abhängigen Variablen der Stress und die Entropie. Die innere Energie wird zur Beschreibung von isothermen Prozessen und die freie Energie für adiabatische Vorgänge verwendet.

Wird an den Körper eine Spannung angelegt, so ändert er durch Deformation seine Konfiguration von ursprünglich $\underline{X}$ nach $\underline{x}$. Punkte, die vor der Deformation bei X_i waren, sind nun bei x_i . Die Deformation kann auf zwei verschiedene Weisen ausgedrückt werden.

Durch die Transformationskoeffizienten

$$\alpha_{ij} = \partial x_i / \partial X_j \quad \text{mit} \quad x_i = x_i(\underline{X}, t) \quad (3.1)$$

oder

durch die Verschiebungsgradienten

$$u_{ij} = \partial u_i / \partial X_j \quad , \quad \text{wobei} \quad u_i(\underline{X}, t) = x_i - X_i \quad (3.2)$$

ist.

Die Indizes i und j geben die drei kartesischen Koordinaten x, y und z an und laufen von eins bis drei.

Es wird nun die Einsteinsche Summenkonvention angewandt, nach der über gleichlautende Indizes jeweils von eins bis drei zu summieren ist.

Die beiden Formen (3.1) und (3.2) sind natürlich nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt die Beziehung

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + u_{ij} \quad , \quad (3.3)$$

wobei δ_{ij} das Kroneckersymbol ist.

Mit (3.1) oder (3.2) kann der Lagrangsche Verzerrungstensor

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij}) = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj}) \quad (3.4)$$

definiert werden.

Die innere und die freie Energie sind von der Konfiguration $\underline{X}$ des Körpers abhängig. Nach einer Deformation hat der Körper eine andere Konfiguration $\underline{x}$, die durch $\underline{X}$ und η_{ij} ausgedrückt werden kann. Damit werden die Zustandsfunktionen ebenfalls von η_{ij} abhängig. Es soll nun angenommen werden, daß die Deformation klein ist und η_{ij} über den Körper konstant bleibt. Dann können die Zustandsfunktionen in

$$U(\underline{x}, S) = U(\underline{X}, \eta_{ij}, S) \quad , \quad (3.5)$$

sowie

$$F(\underline{x}, T) = F(\underline{X}, \eta_{ij}, T) \quad (3.6)$$

ausgedrückt werden.

Wenn die Dichte des Materials als $\rho(\underline{X})$ bzw. $\rho_i(\underline{x})$ geschrieben wird, so kann, da die Deformation von $\underline{X}$ nach $\underline{x}$ klein ist,

$U(\underline{X}, \eta_{ij}, S)$ bzw. $F(\underline{X}, \eta_{ij}, T)$ um $\underline{X}$ nach η_{ij} entwickelt werden.

$$\begin{aligned} \rho_i U(\underline{X}, \eta_{ij}, S) &= \rho_i U(\underline{X}, 0, S) + C_{ij}^S \eta_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + \\ &+ \frac{1}{6} C_{ijklmn}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\ &+ \frac{1}{24} C_{ijklmnop}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{op} + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

und

$$\begin{aligned} \rho_i F(\underline{X}, \eta_{ij}, T) &= \rho_i F(\underline{X}, 0, T) + C_{ij}^T \eta_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + \\ &+ \frac{1}{6} C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\ &+ \frac{1}{24} C_{ijklmnop}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{op} + \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind die Ableitungen der inneren bzw. der freien Energie an der Stelle $\underline{X}$ nach den η_{ij} .

So ist z.B.

$$C_{ij}^S = \rho_1 \partial U / \partial \eta_{ij} \quad (3.9)$$

und

$$C_{ijkl}^S = \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \quad (3.10)$$

Die $C_{ijkl}^{S,T}$ sind die elastischen Konstanten zweiter, dritter und vierter Ordnung bei konstanter Entropie bzw. Temperatur. Der erste Term in (3.7) bzw. (3.8) ist die innere bzw. die freie Energie, welche der Körper vor der Verformung besitzt, der zweite Term entspricht für $\eta_{ij} = 0$ einer Spannung, welche der Körper bereits vor der Verformung hatte und die übrigen Terme sind die elastischen Energien zweiter, dritter und höherer Ordnung.

Im folgenden sollen hier nur die elastischen Konstanten der zweiten Ordnung erläutert werden.

Die elastischen Konstanten zweiter Ordnung bilden einen Tensor vierter Stufe mit $3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 81$ Komponenten. Man kann jedoch zeigen, daß davon im triklinen System nur 21 unabhängig sind, da aus der Symmetrie $\eta_{ij} = \eta_{ji}$ des Verzerrungstensors

$$C_{ij} = C_{ji} , \quad C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$$

folgt.

Im allgemeinen werden in der Literatur die elastischen Konstanten in der Voigtschen Notation angegeben, wobei jeweils ein Indexpaar durch einen einzigen ersetzt wird. In der Voigtschen Notation lauten die Indizes dann

Tensornotation	:	11	22	33	23,32	31,13	21,12
Voigtsche Notation:		1	2	3	4	5	6

Die elastische Konstante C_{1122} in der Tensorschreibweise z.B lautet in der Voigtschen Notation C_{12} .

Von nun an werden die elastischen Konstanten immer in der Voigtschen Notation angegeben, wenn nichts anderes gesagt ist.

Die elastischen Konstanten zweiter Ordnung bilden in der Voigtschen Notation eine 6×6 Matrix mit 21 unabhängigen Werten für triklone Systeme. Mit steigender Symmetrie der Kristalle verringert sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten zweiter Ordnung. Die

Kristalle, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, haben kubische bzw. tetragonale Kristallsymmetrie, wodurch sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten auf drei für die kubische bzw. sechs für die tetragonale Symmetrie verringert.

3.2 Symmetrieadaptierte elastische Verzerrungen und Konstanten

Für eine infinitesimale elastische Verzerrung eines Körpers kann in Formel (3.4) das Produkt der Verschiebungsgradienten $u_{ki}u_{kj}$ vernachlässigt werden.

Damit lautet (3.4)

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji})$$

wobei ϵ_{ij} eine Komponente des Lagrangeschen Verzerrungstensors für eine infinitesimale Verzerrung ist.

Es ist nützlich die symmetrieadaptierten Verzerrungen einzuführen, welche der Symmetrie des Kristalls angepaßt sind.

Sie lauten für kubische Kristalle /44/

$$\epsilon_A = \epsilon_1 = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}) \quad (3.11a)$$

$$\epsilon_E = (\epsilon_2, \epsilon_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} (2\epsilon_{33} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}), (\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (3.11b)$$

$$\epsilon_T = (\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6) = (\epsilon_{23}, \epsilon_{13}, \epsilon_{12}) \quad (3.11c)$$

Die neuen symmetrieadaptierten elastischen Verzerrungen transformieren nach den irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{2g} der Punktgruppe O_h .

Dabei entspricht ϵ_A einer volumenverändernden Verzerrung, ϵ_E einer Verzerrung des Körpers von kubischer zu tetragonaler bzw. von kubischer zu orthorhombischer Symmetrie und ϵ_T von kubischer zur trigonalen Symmetrie /45/.

Die Entwicklung der freien Energie nach den symmetrieadaptierten elastischen Verzerrungen liefert die symmetrieadaptierten elastischen

Konstanten zweiter und höherer Ordnung, von denen hier nur jene der zweiten Ordnung betrachtet werden. Sie lauten in der Voigtschen Schreibweise:

$$C_A = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.12a)$$

$$C_E = C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (3.12b)$$

$$C_T = C_{44} \quad (3.12c)$$

Die elastische Konstante C_A wird in der englischen Literatur auch als Bulkmodulus B bezeichnet.

Um die elastische Konstante $C' = C_E$ eines Körpers messen zu können, muß die symmetrieadaptierte Verzerrung ϵ_E , um C_{44} messen zu können, muß ϵ_T an den Körper angelegt werden, d.h. der Körper wird durch die Messung der elastischen Konstanten deformiert.

Die elastische freie Energie für einen Kristall ist in der Tensor-schreibweise durch

$$F_e = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (3.13)$$

gegeben und reduziert sich für kubische Symmetrie auf /46/

$$\begin{aligned} F_e = & \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) \\ & + C_{12} (\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \epsilon_{22}\epsilon_{33} + \epsilon_{11}\epsilon_{33}) \\ & + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{13}^2) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Mit den symmetrieadaptierten Verzerrungen (3.11) wird die elastische freie Energie

$$F_e = \frac{1}{2} C_A \epsilon_1^2 + \frac{1}{2} C_E (\epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + 2 C_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) \quad (3.15)$$

geschrieben.

Eine kleine Variation der elastischen Konstanten führt dann zu einer Änderung der freien Energie

$$\begin{aligned} \delta F_e = & \frac{1}{2} \delta B (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33})^2 \\ & + \frac{2}{3} \delta C' (\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2 - \epsilon_{11}\epsilon_{22} - \epsilon_{22}\epsilon_{33} - \epsilon_{11}\epsilon_{33}) \\ & + 2 \delta C_{44} (\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{13}^2) \quad , \end{aligned} \quad (3.16)$$

wobei für $\epsilon_{1..6}$ die Ausdrücke aus (3.11) eingesetzt wurden.

Dabei bedeuten B den Bulkmodulus $B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$, ϵ_{ij} die jeweilige Verzerrung und $C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$.

3.3 Das Hooksche Gesetz (Spannungs - Dehnungs Beziehung)

Zur quantitativen Behandlung der Beziehung zwischen der Variation von Spannung und Dehnung wird eine infinitesimale Verzerrung eines Körpers aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage heraus betrachtet. Mit den in Kap. 3.1 definierten Größen α_{ij} und u_{ij} können die Größen

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji}) = \frac{1}{2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ji} - 2\delta_{ij}) \quad (3.17)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} - u_{ji}) = \frac{1}{2} (\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) \quad (3.18)$$

eingeführt werden. ϵ_{ij} entspricht dabei einer reinen Verzerrung und ω_{ij} einer reinen Rotation.

Auflösung von (3.17) und (3.18) nach α_{ij} ergibt

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2} (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji} + \omega_{ij} - \omega_{ji} - 2\delta_{ij}) \quad . \quad (3.19)$$

Wird α_{ij} nach der reinen Verzerrung ϵ_{mn} differenziert, erhält man

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \epsilon_{mn}} = \frac{1}{2} (\delta_{ij} \delta_{jn} + \delta_{jm} \delta_{in}) \quad . \quad (3.20)$$

Die Spannungs-Dehnungsbeziehung soll nun nach adiabatischen Bedingungen angegeben werden. Nach /43/ läßt sich die Spannung T_{ij} als

$$T_{ij} = J^{-1} \alpha_{ik} \alpha_{jl} \left[C_{kl}^S + \frac{1}{2} C_{klmn}^S (\alpha_{pm} \alpha_{pn} - \delta_{mn}) + \dots \right] \quad (3.21)$$

schreiben, wobei

$$J = \det (\alpha_{ij}) = \rho_1 / \rho \quad (3.22)$$

bedeutet.

Die elastischen Konstanten sind in diesem Kapitel in der Tensor-schreibweise angegeben.

Mit (3.20) und (3.21) läßt sich die Ableitung der Spannung nach den reinen Verzerrungen angeben

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial \alpha_{rs}} \cdot \frac{\partial \alpha_{rs}}{\partial \epsilon_{kl}} \quad (3.23)$$

mit dem Ergebnis

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} = \frac{1}{2} (T_{ik} \delta_{jl} + T_{il} \delta_{jk} + T_{jk} \delta_{il} + T_{jl} \delta_{ik} + 2T_{ik} \delta_{jl}) + C_{ijkl}^S \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \equiv D_{ijkl}^S \quad (3.25)$$

Wie aus (3.24) und (3.25) ersichtlich ist, haben die Koeffizienten D_{ijkl} allgemein nicht die volle Voigtsche Symmetrie der C_{ijkl} . Nur im spannungsfreien Grenzfall sind C_{ijkl}^S und D_{ijkl}^S identisch.

Gleichung (3.25) ist die differentielle Form des Hookeschen Gesetzes

$$\text{Spannung} = \text{Elastizitätsmoduln} \cdot \text{Dehnung}$$

$$\boxed{T_{ij} = D_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}} \quad (3.26)$$

Für den spannungsfreien Grenzfall kann D_{ijkl} invertiert werden und es gilt

$$\begin{aligned} \text{Dehnung} &= \text{Elastizitätskoeffizienten} \cdot \text{Spannung} \\ \epsilon_{ij} &= S_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \end{aligned} \quad (3.27)$$

mit der Beziehung

$$D_{ijkl} S_{klmn} = S_{ijkl} D_{klmn} = \frac{1}{2} (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}) \quad (3.28)$$

Im folgenden wird, da immer im spannungsfreien Zustand gemessen wurde, zwischen C_{ijkl} und D_{ijkl} nicht mehr unterschieden.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch darauf hingewiesen werden, daß bei einem Ultraschallexperiment an einem Kristall, der einem hydrostatischem Druck p unterliegt, anstelle der elastischen Konstanten C_{11} , C_{44} und C_{12} die effektiven elastischen Konstanten

$$C_{11}^{\text{eff}} = C_{11} - p \quad (3.29a)$$

$$C_{44}^{\text{eff}} = C_{44} - p \quad (3.29b)$$

$$C_{12}^{\text{eff}} = C_{12} + p \quad (3.29c)$$

gemessen werden.

3.4 Ausbreitung elastischer Wellen durch einen Kristall

Die elastischen Konstanten zweiter Ordnung können durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen durch die Probe gemessen werden. Für elastische Wellen durch einen Kristall gilt in Abwesenheit von Körperkräften die zweite Newtonsche Bewegungsgleichung

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad , \quad (3.30)$$

wobei x_i die Auslenkung der Teilchen ist. Nach /43/ kann für die rechte Seite von (3.30) geschrieben werden

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \left[T_{jl} \delta_{ik} + C_{ijkl} \right] \frac{\partial^2 x_k}{\partial x_j \partial x_k} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \equiv A_{ijkl} \frac{\partial^2 x_k}{\partial x_j \partial x_k} \quad (3.32)$$

T_{jl} ist hier wieder eine Spannung, die schon vor Beginn der Messung auf den Körper einwirkte. Auch hier haben die A_{ijkl} nur für den Grenzfall des spannungsfreien Körpers die volle Voigtsche Symmetrie der C_{ijkl} . Die Lösung der Bewegungsgleichung (3.32) sind ebene Wellen. Mit $\underline{k}$ als Wellenvektor, ω als Kreisfrequenz und $\underline{w}$ als Amplitude und Richtung der Teilchenauslenkung kann die ebene Welle in der Form

$$\underline{x} - \underline{X} = \underline{w} \sin(\underline{k} \cdot \underline{X} - \omega \cdot t) \quad (3.33)$$

geschrieben werden. Wird (3.33) in (3.32) eingesetzt, so erhält man

$$\rho_1 \cdot \omega^2 \cdot w_i = A_{ijkl} \cdot k_j \cdot k_l \cdot \omega \cdot w_k \quad (3.34)$$

Mit $\underline{k}' = \underline{k} / |\underline{k}|$ als Einheitsvektor in Richtung von $\underline{k}$ und $v = \omega / |\underline{k}|$ folgt aus (3.34)

$$\rho_1 \cdot v^2 \cdot w_i = A_{ijkl} \cdot k'_j \cdot k'_l \cdot w_k \quad (3.35)$$

Gleichung (3.35) setzt die Schallgeschwindigkeit, die in einer bestimmten Richtung gemessen, wird mit den Koeffizienten A_{ijkl} in Beziehung. Für den spannungsfreien Fall gehen die A_{ijkl} in die elastischen Konstanten zweiter Ordnung C_{ijkl} über. Die Lösung von (3.35) ist besonders einfach, wenn die Schallausbreitung im Kristall in Richtungen besonders hoher Symmetrie erfolgt.

Da in dieser Arbeit nur kubische Kristalle gemessen wurden, werden hier die elastischen Konstanten zweiter Ordnung für Schallausbreitung in verschiedenen Richtungen angegeben.

$\rho_1 v_l^2$	[001]	=	C_{11}	(3.36a)
$\rho_1 v_t^2$	[001]	=	C_{44}	.
$\rho_1 v_l^2$	[110]	=	$\frac{1}{2} \cdot (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	.
$\rho_1 v_{t_1}^2$	[110]	=	$\frac{1}{2} \cdot (C_{11} - C_{12})$	.
$\rho_1 v_{t_2}^2$	[110]	=	C_{44}	.
$\rho_1 v_l^2$	[111]	=	$\frac{1}{3} \cdot (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$	.
$\rho_1 v_t^2$	[111]	=	$\frac{1}{3} \cdot (C_{11} - C_{12} + C_{44})$	(3.36g)

Tabelle 3.1 Die in kubischen Kristallen in verschiedenen Richtungen meßbaren elastischen Konstanten

Tabelle 3.1 zeigt für einen kubischen Kristall die elastischen Konstanten, welche durch Messung der Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Kristallrichtungen $[hkl]$ bestimmt werden können. Bei den transversalen Moden in $[110]$ Richtung bedeutet t_1 die Polarisation der Schallwelle in $[\bar{1}\bar{1}0]$ Richtung und t_2 , in $[001]$ Richtung.

Bei einem kubischen Kristall, welcher in der $[110]$ Richtung präpariert wurde, können prinzipiell alle elastischen Konstanten bestimmt werden. Da dazu jedoch Additionen und Subtraktionen von drei Meßkurven notwendig sind und jede Meßkurve mit einem Fehler behaftet sein kann, ist es vorteilhaft, auch noch die $[001]$ Richtung herauszupräparieren.

Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten wird in Kapitel 4 beschrieben.

3.5 Dämpfung von Ultraschallwellen im Kristall

Wenn eine Ultraschallwelle durch einen Körper wandert, so verliert sie auf ihrem Weg Energie an den Kristall und wird dadurch gedämpft.

Als Mechanismus für die Dämpfung kommen verschiedene physikalische Ursachen in Betracht. So ist z.B. die Ultraschallwelle keine ideale ebene Welle, sondern eine divergierende Kugelwelle. Dadurch wird ein Teil der Schallintensität bei jeder Reflexion im Kristall gestreut und kommt nur noch inkohärent zum Transducer zurück. Eine zweite Ursache ist ein nicht perfekter Kristall. An jeder Fehlstelle und Versetzung wird ein Teil der Ultraschallintensität in andere Richtungen gestreut und schließlich in Wärme verwandelt. Dazu kommt noch, daß die Ultraschallwelle sich nicht rein adiabatisch im Kristall ausbreitet. Besonders bei hohen Teilchenauslenkungen wird durch Wärmeleitung der Ultraschallwelle ein Teil der Energie entzogen.

In einem ferromagnetischen Kristall hat die Ultraschallwelle eine Wechselwirkung mit den magnetischen Domänenwänden. Die magnetischen Momente werden durch die Ultraschallwelle hin- und herbewegt und induzieren in einer leitenden Umgebung Wirbelströme, wodurch der Welle Energie entzogen wird /47/. Weiterhin kommen Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Nähe eines Phasenübergangs in Betracht.

In dieser Arbeit wurden nur Ultraschallexperimente durchgeführt, bei denen der Ultraschallpuls zwischen zwei parallel zueinander verlaufenden Flächen hin- und herreflektiert wird. Die Messung der Dämpfung der Ultraschallwelle kann dann geschehen, indem die Amplitude zweier aufeinanderfolgender Echos gemessen wird.

Beobachtet man auf dem Oszilloskop einen Echozug, so fallen die Echoamplituden nach einer Exponentialfunktion ab (z.B. Abb.5.2). Fallen sie nicht nach einer Exponentialfunktion ab, so ist das meist ein Zeichen dafür, daß die beiden Flächen, zwischen denen die Ultraschallwelle hin- und herläuft, nicht genügend parallel sind.

Eine ebene Ultraschallwelle, welche in x-Richtung läuft, kann durch

$$A = A_0 e^{-\alpha \cdot x} e^{i(k \cdot x - \omega t)} \quad (3.37)$$

beschrieben werden, wobei A und A_0 die Auslenkung der Teilchen, α die Dämpfungskonstante, k der Wellenvektor und ω die Kreisfrequenz sind und angenommen wird, daß α nicht von x abhängt. Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Echoamplituden ist dann

$$\frac{A_1}{A_2} = e^{-\alpha(x_1 - x_2)} = e^{2 \cdot \alpha \cdot d}, \quad (3.38)$$

da $x_2 - x_1$ gerade die doppelte Kristalldicke d ist. Daraus berechnet sich die Dämpfungskonstante zu

$$\alpha = \frac{\ln (A_1/A_2)}{2 \cdot d}, \quad (3.39)$$

wobei die Einheit der Dämpfungskonstanten α Neper/cm ist /47/.

Wird α in dB/cm ausgedrückt, so wird aus (3.39)

$$\alpha = \frac{20 \cdot \log_{10} (A_1/A_2)}{2 \cdot d}. \quad (3.40)$$

Zur Messung der Dämpfung muß also das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Echoamplituden gemessen werden.

Da die Messung der Echoamplituden sehr mühselig ist, kann die Bestimmung der Dämpfung der Ultraschallwelle noch auf eine andere Weise erfolgen.

Dazu wird der Exponential Generator (Abb. 5.1) verwendet, mit dem auf dem Oszilloskop eine Exponentialfunktion

$$B = B_0 e^{-t/\tau} \quad (3.41)$$

zusätzlich zu den Ultraschallechos dargestellt werden kann.

Durch Variation der Zeitkonstanten τ und der Amplitude B_0 kann die Exponentialfunktion dann so geändert werden, daß die Maxima der Echoamplituden gerade auf der Exponentialfunktion liegen. Die Zeitkonstante τ ist dann ein Maß für die Dämpfung. Der Zusammenhang mit α ist

durch $\tau = 1/(\alpha \cdot v)$ gegeben, wobei v die Schallgeschwindigkeit der Probe ist.

Die Dämpfungskonstante α berechnet sich dann mit f_T als Triggerfrequenz (siehe Kap. 5.1) zu

$$\alpha = \frac{1}{2 \cdot \tau \cdot d \cdot f_T} \quad (3.42)$$

in Neper/cm, oder

$$\alpha = \frac{20 \cdot \log_{10}(e)}{2 \cdot \tau \cdot d \cdot f_T} \quad (3.43)$$

in dB/cm.

Bei sehr starker Dämpfung wie sie beispielsweise in der Nähe von Phasenübergängen oder bei sehr großen Kristalldicken auftritt, kann es vorkommen, daß nur noch das erste Echo zu sehen ist. Um trotzdem noch die Dämpfung messen zu können, wird in die Leitung zum Transducer ein Abschwächer zwischengeschaltet, dessen Abschwächung stufenweise einzustellen ist.

Zum Beginn der Messung wird eine mittlere Abschwächung eingestellt. Werden bei der Messung die Echoamplituden kleiner, kann durch entsprechende Entfernung von Dämpfungsgliedern die Amplitude wieder auf denselben Wert wie vor der Messung gebracht werden. Die zurückgenommenen Stufen entsprechen dann der Dämpfung der Ultraschallechos. Bei dieser Methode wird aber nur die relative Dämpfung der Echos gemessen, d.h. wenigstens an einem Punkt der Meßkurve muß die absolute Größe der Dämpfung bekannt sein.

4 Modelle zur Beschreibung der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten

Modelle für die funktionale Abhängigkeit der elastischen Konstanten von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld werden in folgendem Kapitel beschrieben.

Die Temperaturabhängigkeit wird in dem Kapitel 4.1 dargestellt, während die Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld in Abschnitt 4.2 behandelt wird.

4.1 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ist durch zwei Beiträge gekennzeichnet, den Anteil des normalen quasiharmonischen Verhaltens und den elektronischen Beitrag.

Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, verhält sich die elastische Konstante C_{44} bei allen gemessenen Proben normal, d.h. mit fallender Temperatur steigt sie an. Dieses Temperaturverhalten ist mit dem quasiharmonischen Verhalten zu erklären, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Dagegen verhalten sich die elastischen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ und C_{11} bei allen untersuchten Proben anomal. Es wurde versucht, den Temperaturverlauf von C' mit Modellen für ferroelastische-, lineare- und Fluktuationskopplung des Ordnungsparameters an die elastische Verzerrung zu erklären.

Die ferroelastische Kopplung führt zu einer Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten $\Delta C' \sim (T - T_c)$, während sich für die lineare Kopplung $\Delta C' \sim 1/(T - T_c)$ und bei der Fluktuationskopplung $\Delta C' \sim T/(T - T_c)^{1/2}$ ergibt.

Alle drei Temperaturverhalten konnten bei den Seltenerd-Chalkogeniden nicht beobachtet werden. Diese Modelle sind nicht in der Lage, den gemessenen Temperaturverlauf von C' zu erklären.

Das einzige Modell, welches den Temperaturverlauf von C' , C_{11} und C_{44} wiedergeben kann, ist das Deformationspotentialmodell. Dabei wird angenommen, daß die makroskopische Verzerrung die Energiebänder im Kristall um einen bestimmten Betrag verschiebt. Das Modell der Deformationspotentialkopplung wird in Kap. 4.1.2 hergeleitet.

Die bereits in der Literatur beschriebenen Ansätze /45,49/ zur Deformationspotentialkopplung geben allerdings nur das Temperaturverhalten von C' wieder, während die elastische Konstante C_{44} nicht betrachtet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein weitergehendes Deformationspotentialmodell beschrieben, welches in der Lage ist, auch das Temperaturverhalten von C_{44} zu beschreiben.

4.1.1 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in der quasiharmonischen Näherung

Die Temperaturabhängigkeit des normalen quasiharmonischen Verhaltens der elastischen Konstanten kann im Rahmen eines Debye Modells verstanden werden und ergibt das Ergebnis /50,51/

$$C(T) = C_0 - \alpha T \quad (4.1)$$

für $T \gg \theta_D$ wobei $C(T)$ die elastische Konstante bei der Temperatur T , C_0 die elastische Konstante für $T = 0$ K, α der Proportionalitätsfaktor und θ_D die Debyetemperatur ist.

Für Temperaturen, die sehr klein gegen die Debyetemperatur sind ($T \ll \theta_D$), erhält man

$$C(T) = C_0 - U_0 - \beta T^4, \quad (4.2)$$

so daß die elastischen Konstanten mit der Steigung 0 nach $T = 0$ gehen. Beide Verhalten der elastischen Konstanten konnten im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestätigt werden.

Bei der Messung der elastischen Konstanten der Seltenerd-Chalkogenide die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, verhält sich die elastische Konstante C_{44} normal, d.h. mit sinkender Temperatur steigt sie an.

Es konnte beobachtet werden, daß sich C_{44} in den meisten Fällen auch bei Temperaturen, die weit unterhalb der Debyetemperatur liegen, noch linear verhält. Dieses ist z.B. bei La_3S_4 und Nd_3Se_4 der Fall, wo die elastische Konstante C_{44} bis zum jeweiligen Phasenübergang linear ansteigt. Darunter weicht sie von der Linearität ab. Bei La_3Se_4 und Pr_3Se_4 ist ein Abweichen von der Linearität erst bei Temperaturen unter 50 K zu beobachten.

Ce_3S_4 macht eine Ausnahme. Hier weicht die elastische Konstante C_{44} bereits bei Temperaturen von unter 200 K von der Linearität ab.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrages in Übergangsmetallen

Auch der elektronische Beitrag kann in Übergangsmetallen einen großen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten haben. Die Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Energiebändern der Elektronen im Festkörper kann durch das Deformationspotentialmodell beschrieben werden, wie es zuerst von Bardeen et al. /52/ entwickelt wurde. Wird auf den Körper ein äußerer Druck ausgeübt, so sagt dieses Modell, daß sich die Bänder energetisch in ihrer Gesamtheit etwas verschieben, ohne daß sich die Form ändert. Man kann sich das so vorstellen, daß sich durch die Deformation des Körpers die Abstände der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage heraus in eine neue Gleichgewichtslage bewegen. Dadurch werden auch die Elektronen eine etwas andere Konfiguration einnehmen, was sich dadurch ausdrückt, daß die Energiebänder etwas verschoben werden.

Durch die Verschiebung wird die freie Energie im verzerrten Kristall minimiert. Von der benötigten Arbeit zur Deformation des Kristalls wird ein Teil zur Umverteilung der Elektronen verbraucht, so daß die effektiven elastischen Konstanten verringert werden. Keyes /46/ berechnete den elektronischen Beitrag der elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration für Halbleiter wie Germanium und Silizium.

Zur quantitativen Erfassung des elektronischen Beitrages zu den elastischen Konstanten wird von der freien Energie des Elektronensystems ausgegangen /45,46/. Der elektronische Beitrag zur freien Energie des unverzerrten Kristalls ist durch

$$F_{el} = n \cdot \mu - 1/\beta \ln Z \quad (4.3)$$

gegeben. Hierbei ist n die Anzahl der Leitungselektronen, μ die Fermienergie $\beta = 1/(k \cdot T)$ und Z die Zustandssumme, die für freie Ladungsträger durch

$$Z = \prod_i \left[1 + e^{-\beta(E_i - \mu)} \right] \quad (4.4)$$

gegeben ist. Eingesetzt in (4.3) errechnet sich die freie Energie zu

$$F_{el} = n \cdot \mu - \frac{1}{\beta} \sum_{i, \underline{k}} \ln \left[1 + e^{-\beta(E_i(\underline{k}) - \mu)} \right] \quad (4.5)$$

wobei $\underline{k}$ der Wellenvektor in der Brillouinzone und i der Bandindex ist. Wird der Kristall nun verzerrt, so wird das Leitungsband um einen Betrag W_i und die Fermienergie um einen Betrag ω_i verschoben. Unter der Annahme, daß die Verschiebung ω_i klein ist gegen W_i und damit vernachlässigt werden kann, wird die freie Energie nach W_i um E_i bis zum quadratischen Glied entwickelt.

Man erhält für die Änderung der freien Energie:

$$\delta F_{el} = F_{el}(E+W_i) - F_{el}(E) = \sum_{i, \underline{k}} \frac{\partial F_{el}}{\partial E} W_i + \frac{1}{2} \sum_{i, \underline{k}} \frac{\partial^2 F_{el}}{\partial E^2} W_i^2 \quad (4.6)$$

$$\delta F_{el} = \sum_{i, \underline{k}} \frac{e^{-\beta(E_i(\underline{k}) - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_i(\underline{k}) - \mu)}} W_i + \frac{1}{2} \sum_{i, \underline{k}} \frac{\partial^2 F_{el}}{\partial E^2} W_i^2 \quad (4.7)$$

$$= \sum_{i, \underline{k}} \frac{1}{1 + e^{+\beta(E_i(\underline{k}) - \mu)}} W_i + \frac{1}{2} \sum_{i, \underline{k}} \frac{\partial^2 F_{el}}{\partial E^2} W_i^2 \quad (4.8)$$

Nun ist aber $\left[1 + e^{+\beta(E_i(\underline{k}) - \mu)} \right]^{-1}$ gerade die Fermi-Verteilungsfunktion $f(E_i)$. $\frac{\partial F_{el}}{\partial E}$ ergibt also gerade $f(E_i)$, womit aus (4.8)

$$\delta F_{el} = \sum_{i, \underline{k}} f(E_i) W_i + \frac{1}{2} \sum_{i, \underline{k}} \frac{\partial f(E_i)}{\partial E} W_i^2 \quad (4.9)$$

wird. Auf den Ortsraum transformiert ergibt (4.9)

$$\delta F_{el} = \sum_i W_i \int_{-\infty}^{\infty} D(E_i) f(E_i) dE_i + \frac{1}{2} \sum_i W_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} D(E_i) dE_i \quad (4.10)$$

mit $D(E_i)$ als Zustandsdichte. Das erste Integral von (4.10) ist gerade die Elektronenanzahl n_i des i -ten Bandes, woraus folgt:

$$\delta F_{el} = \sum_i W_i n_i + \frac{1}{2} \sum_i W_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} D(E_i) dE_i \quad (4.11)$$

Der erste Summand entspricht dabei der mittleren Energieänderung der Elektronen, während der zweite Summand dem Beitrag zu den elastischen Konstanten entspricht.

Im folgenden soll der erste Term vernachlässigt werden, da er bei einer Aufspaltung des Bandes durch eine tetragonale Verzerrung verschwindet, wenn $W_1 = -W_2$ ist.



Abb. 4.1 Aufspaltung des E_g Bandes durch eine tetragonale Verzerrung.

Die freie Energie schreibt sich dann

$$\delta F_{el} = \frac{1}{2} \sum_i W_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} D(E_i) dE_i \quad (4.12)$$

Die Änderung der freien Energie hängt also von der Verschiebung W_i der Bandkanten und dem Integral über dem Produkt der Ableitung der Fermifunktion und der Zustandsdichte ab. Da die Ableitung der Fermifunktion

in etwa einer negativen Deltafunktion entspricht, gibt das Integral im wesentlichen nur Beiträge zu den elastischen Konstanten, wenn $D(E_i)$ in der Nähe der Fermienergie große Werte aufweist. Da der Verlauf von $D(E_i)$ nicht bekannt ist, wird hier ein einfaches Modell eingeführt, welches schon von Lüthi und Rehwald und anderen Autoren /34,35,53/ benutzt wurde.

Dabei wird eine stufenweise konstante Zustandsdichte angenommen, die

$$D(E) = \begin{cases} N_0/2 & \text{für } E > 0 \\ 0 & \text{für } E < 0 \end{cases}$$

sein soll.

Auch wenn dieses ein sehr einfaches Modell ist, so zeigt es doch die wesentlichen Zusammenhänge.

Unter dieser Annahme kann (4.12) als

$$\delta F_{el} = \frac{1}{2} \sum_i W_i^2 \frac{N_0}{2} f(E) \Big|_0^\infty \quad (4.13)$$

$$= - \sum_i \frac{W_i^2}{4} \frac{N_0}{1 + e^{-\beta \mu}} = - \sum_i \frac{W_i^2}{4} \frac{N_0}{1 + e^{-T_0/T}} \quad (4.14)$$

geschrieben werden, wobei T_0 die von der Unterkante des Leitungsbandes gemessene Fermitemperatur ist.

Bisher ist hier noch keine Annahme darüber gemacht worden, welche elastischen Konstanten renormiert werden und wie die Größe W_i mit der Verzerrung des Festkörpers zusammenhängt.

Zur Berechnung der Größe der Verschiebungen W_i wird von der elastischen freien Energie (3.16) der symmetrieadaptierten Verzerrungen ausgegangen.

Um die elastische Konstante C' eines Körpers messen zu können, muß die symmetrieadaptierte Verzerrung ϵ_E und um C_{44} messen zu können, muß ϵ_T an den Körper angelegt werden, d.h. der Körper wird durch die Messung der elastischen Konstanten deformiert.

Nun müssen in einem Körper mit einer bestimmten Symmetrie die Energiebänder dieselbe Symmetrie aufweisen. Im Falle der kubischen

Th_3P_4 Struktur können die 5d Orbitale des Seltenerd Atoms entweder E_g oder T_{2g} Symmetrie aufweisen.

Messungen von Ray et al. und Westerholt et al. /10,12/ an den Verbindungen La_3S_4 und La_3Se_4 mit Th_3P_4 Struktur zeigen, daß die Fermienergie in einem zweifach entartetem Leitungsband liegt, welches E_g Symmetrie hat.

Kim /53/ zeigte, daß sich in diesem Fall der strainabhängige Teil des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} H' = & \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}) (A\rho_{11} + B\rho_{22}) \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} (2\epsilon_{33} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) (-G\rho_{11} + G'\rho_{22}) \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) F(\rho_{12} + \rho_{21}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

schreiben läßt.

Dabei sind A,B,G,G' sowie F Komponenten des Kopplungstensors der symmetrieadaptierten Verzerrungen an das E_g Band. Die ρ_{ij} sind als

$$\rho_{ij}(q) = \sum_{\underline{k}} C_i^+(\underline{k}) \cdot C_j(\underline{k}+q)$$

definiert, wobei $C_i^+(\underline{k})$ und $C_j(\underline{k}+q)$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren im Bandzustand $|n,\underline{k}\rangle$ mit dem Energieeigenwert $E_n(\underline{k})$ sind /31/.

Die jeweils ersten Klammerausdrücke in den drei Summanden sind die in (3.11) definierten symmetrieadaptierten Verzerrungen ϵ_A , ϵ_E . Die symmetrieadaptierte Verzerrung ϵ_T tritt in (4.15) nicht auf, weswegen keine Kopplung mit C_{44} möglich ist.

Für eine tetragonale Verzerrung ϵ_E , die durch die Messung von C' an den Körper angelegt wird, fallen der erste und der dritte Summand von (4.15) weg, da bei einer tetragonalen Verzerrung, bei der das Volumen konstant bleibt,

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = -\frac{\epsilon_c}{2} \quad (4.16)$$

und

$$\epsilon_{33} = e_c \quad (4.17)$$

gelten muß. Der neue Strainparameter e_c entspricht dabei in Verbindung mit (4.16) und (4.17) einer tetragonalen Verzerrung. Damit wird aus (4.15)

$$H' = \frac{3}{\sqrt{6}} e_c (-G \rho_{11} + G' \rho_{22}) \quad (4.18)$$

Durch Lösung der Energieeigenwertgleichung erhält man

$$E_1 = E_1^0 - \Delta \quad (4.19)$$

sowie

$$E_2 = E_2^0 + \Delta' \quad (4.20)$$

$$\text{mit } \Delta = \frac{3}{\sqrt{6}} G \cdot e_c \text{ und } \Delta' = \frac{3}{\sqrt{6}} G' \cdot e_c$$

Anders geschrieben wird daraus

$$W_1 = E_1 - E_1^0 = - \frac{3}{\sqrt{6}} \cdot G \cdot e_c \quad (4.21)$$

und analog

$$W_2 = E_2 - E_2^0 = + \frac{3}{\sqrt{6}} \cdot G' \cdot e_c \quad (4.22)$$

Der tetragonale Anteil der elastischen freien Energie (3.16) schreibt sich mit dem neuen Strainparameter e_c als

$$\delta F_e = \frac{2 \cdot 9}{3 \cdot 4} \Delta C' e_c^2 \quad (4.23)$$

Werden nun (4.21) und (4.22) in (4.14) eingefügt und mit (4.23) gleichgesetzt, erhält man

$$\frac{3}{2} \cdot e_c^2 \Delta C' = - \frac{3}{8} e_c^2 N_0 (G^2 + G'^2) \frac{1}{1 + e^{-T_0/T}}, \quad (4.24)$$

woraus

$$\Delta C' = -\frac{1}{4} N_0 (G^2 + G'^2) \frac{1}{1 + e^{-T_0/T}} \quad (4.25)$$

folgt.

Wird noch

$$G' \approx G \text{ und } \Delta C' = C'(T) - C_0'$$

angenommen, mit C_0' als elastische Konstante, wie sie ohne tetragonale Verzerrung gemessen werden würde und $C'(T)$ als die gemessene elastische Konstante aufgefaßt, so wird aus (4.25):

$$C'(T) = C_0' - \frac{1}{2} N_0 G^2 \frac{1}{1 + e^{-T_0/T}} \quad (4.26)$$

Durch Hinzufügen eines linearen Terms für den quasiharmonischen Anteil (4.1) erhält man schließlich:

$$C'(T) = C_0' - \frac{1}{2} N_0 G^2 \frac{1}{1 + e^{-T_0/T}} + \alpha \cdot T$$

(4.27)

Formel (4.27) ist die Formel, welche zum Fitten der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten C' benutzt wurde.

In Kapitel 6 werden die temperaturabhängigen Messungen der elastischen Konstanten C' vorgestellt. Dabei wird Formel (4.27) an die experimentellen Daten angepaßt, wozu in (4.27) der Faktor $N_0 \cdot G^2/2$ mit p_1 abgekürzt wird.

Als wichtige Konsequenz von (4.15) ergibt sich, daß keine Kopplung mit C_{44} auftritt, da zur Messung von C_{44} der Strain ϵ_{ij} mit $i \neq j$ angelegt werden muß. In (4.15) tritt aber kein Term dieser Form auf, so daß C_{44} nicht weich wird, was experimentell auch beobachtet wurde.

Bei den A-15 Verbindungen wie Nb_3Sn ist die Situation anders, dort beobachtet man auch das Weichwerden von C_{44} /45/, was darauf hindeutet, daß dort die Fermienergie nicht in einem Band mit E_g sondern in einem Band mit T_{2g} Symmetrie liegt.

Zusammenfassend kann für dieses Kapitel gesagt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten C' durch Formel (4.27) beschrieben wird und daß C_{44} nicht renormiert, wenn das Leitungsband nach der irreduziblen Darstellung E_g transformiert.

Im nächsten Kapitel werden Modelle zur Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten vorgestellt.

4.2 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten

Die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten ist im paramagnetischen Bereich, also bei Temperaturen oberhalb von T_{mag} , und im ferromagnetischen Bereich, also unterhalb T_{mag} , verschieden.

Im paramagnetischen Bereich, bei $T > T_{\text{mag}}$, sind die Änderungen der elastischen Konstanten viel kleiner als im ferromagnetischen Bereich, aber noch deutlich beobachtbar.

Ist die Temperatur kleiner als T_{mag} , so kann der ferromagnetisch geordnete Kristall im magnetisch gesättigten oder ungesättigten Zustand vorliegen. Im ungesättigten Zustand ist er in verschiedene magnetischen Domänen unterteilt, welche jeweils eine spontane Magnetisierung aufweisen. Die Magnetisierungsrichtung der einzelnen Domänen zeigt dabei in eine der magnetisch leichten Richtungen.

Dagegen sind im gesättigten Zustand keine Domänen mehr vorhanden. Die gesamten magnetischen Momente des Kristalls zeigen in eine gemeinsame Richtung, es liegt also ein Eindomänenkristall vor.

Die Abhängigkeit der elastischen Konstanten vom äußeren Magnetfeld ist in beiden Bereichen unterschiedlich.

Die unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeit wird in den nächsten Kapiteln diskutiert.

4.2.1 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten für die magnetische Sättigung

Eine allgemeine, in sich geschlossene Theorie über die magnetfeldabhängige Ausbreitung von Ultraschallwellen in anisotropen elastischen Medien für den ferromagnetischen Bereich existiert bisher noch nicht. Deshalb sollen hier einige Theorien diskutiert werden, die den Einfluß der Magnetisierung auf die elastischen Konstanten untersuchen. Der magnetisch gesättigte Zustand ist ein gut definierter Zustand des ferromagnetischen Kristalls, und die meisten Theorien über die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten setzen ihn voraus.

Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten bedeutet, daß eine Kopplung zwischen der Magnetisierung des Kristalls und der elastischen Verzerrung existieren muß. Diese Wechselwirkung wird im folgenden magnetoelastische Kopplung genannt.

Es sollen hier einige Theorien vorgestellt werden, welche die Wechselwirkung der elastischen Verzerrung mit der Magnetisierung des Kristalls beschreiben. Voraussetzung aller Theorien ist die Annahme der magnetischen Sättigung des Kristalls.

Die Theorie von Le Craw et al. /54/ geht von der Annahme aus, daß durch eine elastische Verzerrung die magnetokristalline Energie E_K modifiziert wird, was durch

$$E_K(\underline{\alpha}, \epsilon_{ij}) = E_A(\underline{\alpha}) + E_m(\underline{\alpha}, \epsilon_{ij}) \quad (4.28)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist E_A die Anisotropieenergie und E_m die magnetoelastische Wechselwirkungsenergie. $\underline{\alpha}$ ist ein Einheitsvektor, der in die Richtung der Magnetisierung $\underline{M}$ zeigt und ϵ_{ij} sind Komponenten des Verzerrungstensors.

Werden nur Terme der zweiten Ordnung in den α 's betrachtet, so schreibt sich die magnetoelastische Wechselwirkungsenergie /55/

$$E_m = \sum_{i,j} \sum_{v,\mu} (b_{ij})_{v\mu} \alpha_v \alpha_\mu \epsilon_{ij} \quad , \quad (4.29)$$

wobei $b_{ijv\mu}$ Komponenten des magnetoelastischen Kopplungstensors sind. Höhere Ordnungen der magnetoelastischen Kopplungsenergie sollen hier nicht betrachtet werden.

Die elastische Energie kann durch

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (4.30)$$

ausgedrückt werden /46/.

Für einen Einkristall mit kubischer Symmetrie vereinfachen sich die Ausdrücke für die magnetokristalline Anisotropie- und elastische Energie erheblich. Es folgt dann für E_K und E_e

$$\begin{aligned}
 E_K + E_e = & K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \\
 & + B_1 (\alpha_1^2 \epsilon_{11} + \alpha_2^2 \epsilon_{22} + \alpha_3^2 \epsilon_{33}) \\
 & + B_2 (\alpha_1 \alpha_2 \epsilon_{12} + \alpha_2 \alpha_3 \epsilon_{23} + \alpha_3 \alpha_1 \epsilon_{31}) \\
 & + \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) + C_{12} (\epsilon_{11} \epsilon_{22} + \epsilon_{22} \epsilon_{33} + \epsilon_{11} \epsilon_{33}) \\
 & + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{13}^2) , \quad (4.31)
 \end{aligned}$$

wobei K_1 und K_2 die Anisotropiekonstanten, α_i der Richtungskosinus der Magnetisierung mit den Kristallachsen, $B_1 = b_{1111}$ und $B_2 = b_{2323}$ die magnetoelastischen Kopplungskonstanten, C_{ij} die elastischen Konstanten, und ϵ_{ij} die Komponenten des Verzerrungstensors bedeuten.

Soweit magnetische und elastische Prozesse betrachtet werden, ist die freie Energie eines Kristalls durch

$$E = E_Z + E_K + E_e + E_{ex} \quad (4.32)$$

gegeben. Dabei bedeutet E_Z die Zeeman Energie, die sich

$$E_Z = -M_s \alpha \cdot \underline{B}_i \quad (4.33)$$

schreibt. M_s ist die Sättigungsmagnetisierung und $\underline{B}_i$ das interne magnetische Feld.

Die Austauschwechselwirkungsenergie berechnet sich zu

$$E_{ex} = \frac{1}{2} B_{ex} a^2 M_s \left[(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2 \right] . \quad (4.34)$$

B_{ex} ist ein phänomenologisches Austauschfeld und a die Gitterkonstante.

In der weiteren Rechnung wird elastische Isotropie angenommen, was

$$C_{11} - C_{12} = 2 C_{44} \quad (4.35)$$

bedeutet.

Aus (4.32) lassen sich Bewegungsgleichungen für die Magnetisierung und elastischen Verschiebungen $\underline{u}$ des Kristalls herleiten.

Die Bewegungsgleichung für die Magnetisierungsrichtung lautet

$$\dot{\underline{\alpha}} = \frac{\gamma}{M_s} (\underline{\alpha} \times \nabla \alpha E) \quad . \quad (4.36)$$

Für die elastischen Verschiebungen lautet die Bewegungsgleichung

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial \epsilon_{11}} + \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial \epsilon_{12}} + \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial \epsilon_{13}} \quad , \quad (4.37)$$

mit ρ als Dichte des kubischen Kristalls.

Analoge Gleichungen lassen sich auch für $\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2}$ und $\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2}$ ableiten.

Die Verschiebungen u_i sind durch

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) \quad (4.38)$$

definiert (3.17).

Werden für die Energie die Gleichungen (4.31), (4.33) und (4.34) in (4.36) und (4.37) eingesetzt, so erhält man ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen, welches bei Le Craw /54/ für den Fall dargestellt ist, daß das äußere Magnetfeld in der [100] Kristallrichtung liegt. Dieses Differentialgleichungssystem ist nur für kleine Anregungen lösbar, d.h. daß die Magnetisierung nur ein wenig aus ihrer Gleichgewichtslage gekippt wird, also $M_x, M_y \ll M_z$ und $M_z \approx M_s$ erfüllt ist.

Unter den Annahmen, daß sich $\underline{M}$, $\underline{B}$ und $\underline{u}$ als ebene Wellen darstellen lassen, also proportional zu $\exp[i(\omega t - \underline{k} \cdot \underline{r})]$ sind, löste Le Craw dieses Differentialgleichungssystem und diskutierte einige spezielle Fälle.

Zuerst betrachtete er den Fall, daß B_1 und B_2 beide gleich Null sind. Aus Formel (4.31) ist ersichtlich, daß dann keine Kopplung zwischen Magnetisierung und elastischer Verzerrung auftritt. Die elastischen Wellen und Spinwellen sind damit ungekoppelt.

Für die elastischen Wellen folgen dann die bekannten Lösungen mit einer longitudinalen und zwei transversalen Moden [Gleichungen (3.36a) bis (3.36b)].

Als Lösung für die ebenen magnetischen Wellen (Spinwellen) erhält man die Dispersionsrelation

$$\omega_k^2 = (\omega_H - N_Z \omega_M + \omega_{ex} a^2 k^2) (\omega_H - N_Z \omega_M + \omega_{ex} a^2 k^2 + \omega_m \sin^2 \theta) \quad (4.39)$$

Dabei bedeuten $\omega_H = \gamma B_0$, $\omega_M = \gamma 4\pi M_S$, $\omega_{ex} = \gamma B_{ex}$ mit B_0 als äußeres Magnetfeld. θ ist der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung $\underline{k}$ der elastischen Welle und der Magnetfeldrichtung, während N_Z der Entmagnetisierungsfaktor ist.

Für B_1 und B_2 beide ungleich Null untersuchte er zwei Fälle. Eine zirkular bzw. eine linear polarisierte Scherwelle durchlaufen parallel zur Magnetfeldrichtung den Kristall.

Das Ergebnis für die zirkular polarisierte Welle lautet, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit für links- und rechts zirkularpolarisierte Wellen unterschiedlich sind und die elastische Konstante C_{44} durch die magnetoelastische Kopplung magnetfeldabhängig ist.

Eine linear polarisierte Welle, die man sich ja aus einer links- und rechtszirkular polarisierte Welle zusammengesetzt denken kann, dreht beim Durchlaufen des Stoffes ihre Polarisationsrichtung.

Die elastische Konstante C_{44} , welche sich aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der linear polarisierten Welle berechnet, ist vom äußeren Magnetfeld abhängig. Sie lautet dann

$$C_{44}^{eff} = C_{44}^0 - \frac{\gamma B_2^2 \omega_k^2}{M_S (\omega_k^2 - \omega^2)} \quad (4.40)$$

C_{44}^0 ist die elastische Konstante, wie man sie ohne magnetoelastische Kopplung messen würde und ω_k ist in (4.39) definiert.

Weil ω_k nach (4.39) magnetfeldabhängig ist, muß es C_{44} auch sein.

Für Ultraschallfrequenzen die sehr klein gegen ω_k sind, kann ω gegen

ω_k vernachlässigt werden. Dann wird aus (4.40)

$$C_{44}^{\text{eff}} = C_{44}^0 - \frac{B_2^2}{M_S(B_0 + B')} \quad (4.41)$$

wobei $B' = B_{\text{ex}} - N_Z \cdot 4 \cdot \pi \cdot M_S$ das gesamte im Inneren des Kristalls wirk-same Magnetfeld und B_0 das äußere Feld ist. Als wichtiges Ergebnis folgte aus der Rechnung, daß es keine Kopplung zwischen Spinwellen und longitudinalen elastischen Wellen gibt, wenn deren Ausbreitungsrich-tung parallel bzw. senkrecht zur Magnetfeldrichtung liegt. Die ela-stische Konstante C_{11} sollte also nach der Sättigung nicht beeinflußt werden.

Auch Auld /56/, der ebenfalls die Ausbreitung von magnetoelastischen Wellen in Festkörpern untersuchte, kam zu diesem Ergebnis.

Simon /57/ behandelte die Schallausbreitung in elektrisch leitenden, homogen magnetisierten Einkristallen, indem er annahm, daß die ela-stische Welle mit den magnetischen Momenten in Wechselwirkung tritt und durch Wirbelströme Energie verliert. Durch Rückwirkung der Wirbel-ströme auf die Welle wird deren Ausbreitungsgeschwindigkeit geändert. Er leitete Formeln für die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung in unterschiedlichen Kristallrichtungen her. Auch hier lautete das Ergebnis, daß sich die Schallgeschwindigkeit nicht ändert, wenn die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle und das Magnetfeld parallel zueinander liegen.

Auf den Theorien von Simon, LeCraw und Auld basierend, entwickelte Cullen et al. /58,59/ einen Zusammenhang der Abhängigkeit der elasti-schen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ und C_{44} mit der Orientierung des Magnetfelds zu den Kristallachsen.

Der folgende Ausdruck ist unter der Annahme entwickelt worden, daß sich eine Ultraschallwelle in der $[110]$ Kristallrichtung ausbreitet. Dann gibt es zwei transversale Moden mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung, aus denen $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ bzw. C_{44} bestimmt werden können. Cullen berücksichtigte die von LeCraw erwähnte Drehung der Polarisationssebene für die transversalen Moden, also die Kopplung von

C' an C_{44} und kam unter der Annahme von $\omega \ll \omega_k$ zu folgendem Ergebnis für die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C' und C_{44}

$$C'^{\text{eff}} = \frac{1}{2} (U + V) - \left[\frac{1}{4} (U - V)^2 + W^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

und

$$C_{44}^{\text{eff}} = \frac{1}{2} (U + V) + \left[\frac{1}{4} (U - V)^2 + W^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.43)$$

Die drei Ausdrücke U, V und W lauten:

$$U = C_{44}^0 - \frac{\cos^2(\theta) B_2^2}{M_S (B_0 + B')} \quad , \quad (4.44)$$

$$V = C_{44}^0 - \frac{\sin^2(\theta) B_1^2}{M_S (B_0 + B')} \quad , \quad (4.45)$$

und

$$W = \frac{B_1 \cdot B_2 \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta)}{(B_0 + B') M_S} \quad (4.46)$$

θ ist der Winkel zwischen der Magnetfeld- und der [001] Kristallrichtung. Für $\theta = 0$ und $\theta = 90^\circ$ ist $W = 0$ und es gibt keine Kopplung zwischen den Moden C' und C_{44} .

Liegt das Magnetfeld parallel zur [001] Richtung, so erhält man aus (4.43)

$$C_{44}^{\text{eff}} = C_{44}^0 - \frac{B_2^2}{M_S (B_0 + B')} \quad (4.47)$$

und aus (4.42)

$$C'^{\text{eff}} = C'^0 \quad . \quad (4.48)$$

Liegt dagegen das Magnetfeld in der $[1\bar{1}0]$ Richtung, so erhält man aus (4.43)

$$C_{44}^{\text{eff}} = C_{44}^0 \quad (4.49)$$

und aus (4.43)

$$C'^{\text{eff}} = C'^0 - \frac{B_1^2}{M_S (B_0 + B')} \quad , \quad (4.50)$$

Bei Drehung des Magnetfeldes muß sich also die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwelle ändern.

Melcher und Bolef /60,61,62/ untersuchten die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten von RbMnF_3 , welches bei 83 K antiferromagnetisch ordnet. Sie nahmen an, daß die Magnetfeldabhängigkeit durch eine Kopplung zwischen den elastischen und den antiferromagnetischen Resonanzmoden vermittelt wird. In diesem Modell wird die effektive magnetoelastische Kopplung durch die Gleichgewichtsorientierung der magnetischen Untergitter bestimmt. Ein äußeres Magnetfeld verändert die Orientierung der beiden Untergitter zueinander, was dann zu unterschiedlicher magnetoelastischer Kopplung führt.

Mit diesen Annahmen leiteten sie für die verschiedenen Kristallrichtungen Ausdrücke für die Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit her. Im Gegensatz zu obigen Theorien ist diesem Modell eine magnetoelastische Kopplung mit Ultraschallwellen möglich, deren Ausbreitungsrichtung parallel zur Magnetfeldrichtung ist.

Magnetostriktion

Zum Schluß dieses Abschnitts soll der Zusammenhang mit der Magnetostriktion untersucht werden.

Bereits seit langer Zeit ist bekannt /63-67/, daß eine Probe ihre Länge ändert, wenn sie einen ferromagnetischen Phasenübergang durchläuft. Dieser Effekt wird spontane Magnetostriktion genannt.

Durch Aufteilung des Kristalls in Domänen mit spontaner Magnetisierung ändert sich in jeder Domäne die Kristalllänge. Beim Einschalten eines Magnetfeldes werden die Domänen ausgerichtet und mit steigender Feldstärke der Kristall immer stärker bis zur magnetischen Sättigung magnetisiert. Auch die Längenänderung wächst dann bis zu einem Sättigungswert an, der mit

$$\lambda_s = \Delta l_s / l \quad (4.51)$$

bezeichnet wird. Bis zur Sättigungsfeldstärke bleibt das Volumen der Probe konstant. Durch weitere Magnetfelderhöhung ist noch eine kleine Längenänderung festzustellen, die von einer Volumenänderung begleitet wird. Dieser Effekt wird erzwungene Magnetostriktion genannt.

Bei der Magnetostriktion ist also zwischen zwei verschiedenen Arten zu unterscheiden, zwischen der longitudinalen Magnetostriktion, bei der das Volumen konstant bleibt, und der volumenändernden erzwungenen Magnetostriktion, die nur auftritt, wenn in der magnetischen Sättigung das Magnetfeld weiter erhöht wird.

Im paramagnetischen Bereich kann die Magnetostriktion auch noch beobachtet werden, ist aber viel kleiner als im ferromagnetischen Bereich. Hier soll nur die longitudinale Magnetostriktion quantitativ behandelt werden, da sie der wesentlich größere Beitrag ist.

Die Längenänderung kommt durch die Spin-Bahn Wechselwirkung zustande. In einem äußeren Magnetfeld werden die Spins der Elektronen in die Richtung des Feldes ausgerichtet, was bei starker Spin-Bahn Wechselwirkung zu einer Ausrichtung der Atome im Kristall und damit zu einer Längenänderung führt.

Bei den 3d Übergangsmetallen ist das Bahnmoment oftmals ausgelöscht, weswegen die Magnetostriktion dort sehr klein ist. Die Metalle Fe, Co und Ni zeigen eine Magnetostriktion von ca. 10^{-6} /64/.

Im Gegensatz dazu ist bei den Seltenerd Verbindungen die Spin-Bahn Wechselwirkung stark, was sich auch in einer großen Magnetostriktion bemerkbar macht /63,64/

Zur quantitativen Erfassung der Magnetostriktion wird von einem magnetisch gesättigten Eindomänenkristall ausgegangen. Die Summe der Kristallanisotropieenergie E_A , der magnetoelastischen Energie E_m und

der elastischen Energie E_e muß invariant gegen die Kristallsymmetrien sein. Für einen Einkristall mit kubischer Symmetrie führt diese Forderung für die Energien $E_k + E_e$ zu der Formel (4.31), welche von Lee /64/ entwickelt wurde.

Da nach Lee für die meisten Fälle die Anisotropieenergie durch den ersten Term mit K_1 in (4.31) ausreichend genau beschrieben ist, wird K_2 Null gesetzt.

Das Minimum in der gesamten Energie wird gefunden, indem die Ableitungen der Gesamtenergie nach den elastischen Verzerrungen $\partial E / \partial \epsilon_{ij}$ Null gesetzt werden. Aus dem dann entstehenden linearen Gleichungssystem lassen sich die ϵ_{ij} für den Gleichgewichtsabstand bestimmen. Die Lösung des entstehenden Gleichungssystems lautet für $i = j$

$$\epsilon_{ii} = \frac{B_1 \left[C_{12} - (C_{11} + 2C_{12}) \alpha_i^2 \right]}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (4.52)$$

und für $i \neq j$

$$\epsilon_{ij} = \frac{-B_2 \alpha_i \alpha_j}{2 C_{44}} \quad (4.53)$$

Die Längenänderung berechnet sich zu

$$\frac{\Delta l}{l} = \sum_i \epsilon_{ii} \beta_i^2 + \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \beta_i \beta_j \quad (4.54)$$

wobei β_i der Richtungskosinus der Beobachtungsrichtung mit den Kristallachsen ist. Wird (4.52) und (4.53) in (4.54) eingesetzt, folgt für die Längenänderung schließlich

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = & \frac{-B_1}{C_{11}-C_{12}} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2) \\ & - \frac{B_2}{C_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \\ & + \frac{3 B_1 C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \end{aligned} \quad (4.55)$$

Die beiden Konstanten B_1 und B_2 sind auch hier die magnetoelastischen Kopplungskonstanten. Wird die Längenänderung $\Delta l/l$ von einem vollkommen ideal demagnetisiertem Kristall aus gemessen, so wird aus (4.55)

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (4.56)$$

λ_{100} und λ_{111} werden Magnetostruktionskonstanten genannt. Sie entsprechen der Verlängerung, die auftritt, wenn der Kristall in [100] bzw. in [111] Richtung vom unmagnetisierten in den magnetisch gesättigten Zustand gebracht wird.

Die in (4.56) eingeführten Magnetostruktionskonstanten lauten

$$\lambda_{100} = -\frac{3}{2} \frac{B_1}{C_{11}-C_{12}} \quad (4.57)$$

$$\lambda_{111} = -\frac{1}{3} \frac{B_2}{C_{44}} \quad (4.58)$$

Formel (4.56) gibt also die Längenänderung in jeder Richtung β eines magnetisch gesättigten Einkristalls an, wenn die Magnetisierung der Probe in die Richtung α zeigt.

4.2.2 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten für Vieldomänenkristalle

Die Theorien von LeCraw, Auld und /54,56/ sind alle für einen Eindodomänenkristall hergeleitet worden und nur sehr schwer auf einen Vieldomänenkristall zu übertragen. Nur bei der Magnetostruktion ist dieses angenähert möglich /63/.

Nicht nur ein Magnetfeld kann die Domänenkonfiguration ändern und dadurch zu einer Längenänderung führen, sondern auch ein äußerer Druck, der z.B. durch die Messung der elastischen Konstanten an die Probe gelegt wird.

Bereits seit langem ist bekannt, daß sich die elastischen Konstanten im ferromagnetischen Bereich von denen im unmagnetischen unterscheiden /63-66/.

Messungen, die meistens an polykristallinen Proben durchgeführt wurden, zeigten, daß die elastischen Konstanten im magnetisch gesättigten Zustand größer sind als im ungesättigten Bereich, was als ΔE -Effekt bezeichnet wird.

Zur quantitativen Erfassung des ΔE -Effekts sei angenommen, daß ein ferromagnetisches Material unter einer äußeren Spannung σ stehe. Unter dem Einfluß der Spannung wird sich die Magnetisierung des Stoffes verändern /63,66-68/. Je nach dem Vorzeichen der Anisotropiekonstanten K_1 wird z.B. ein äußerer Druck die Magnetisierung der Probe vergrößern oder verkleinern. In beiden Fällen ändert sich die Anordnung der Domänen, was zu einer magnetostriktiven Längenänderung ϵ_m der Probe führt. Zusätzlich kommt noch die elastische Längenänderung ϵ_e nach dem Hookeschen Gesetz hinzu, so daß die gesamte Änderung

$$\epsilon = \epsilon_m + \epsilon_e \quad (4.59)$$

beträgt.

Im unmagnetischen Zustand wird also der Elastizitätsmodul E

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_m + \epsilon_e} \quad (4.60)$$

gemessen.

Bei magnetischer Sättigung der Probe kann eine äußere Spannung σ keine Änderung der Magnetisierung und damit Längenänderungen ϵ_m hervorrufen. Im magnetischen Sättigungszustand wird deshalb der Elastizitätsmodul

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_e} \quad (4.61)$$

gemessen.

Die Änderung des reziproken Elastizitätsmoduls berechnet sich dann

$$\Delta\left(\frac{1}{E}\right) = \frac{1}{E} - \frac{1}{E_0} = \frac{\epsilon_m + \epsilon_e}{\sigma} - \frac{\epsilon_e}{\sigma} = \frac{\epsilon_m}{\sigma} \quad (4.62)$$

woraus für $E_0 \approx E$

$$\boxed{\frac{\Delta E}{E_0} = E_0 \frac{\epsilon_m}{\sigma}} \quad (4.63)$$

folgt.

Wenn an ein ferromagnetisches Material im demagnetisierten Zustand, in dem die spontane Magnetisierung der Domänen gleichmäßig in alle Richtungen verteilt ist, eine Spannung angelegt wird, so ist der gemessene Elastizitätsmodul kleiner als der vom Sättigungszustand.

Formel (4.63) gibt den quantitativen Zusammenhang, wie er von Becker und Döring /69/ hergeleitet wurde.

In Formel (4.63) muß nun noch der Zusammenhang zwischen der äußeren Spannung und ϵ_m hergestellt werden. Dieses ist aber nur möglich, wenn der Magnetisierungsvorgang in Einzelheiten bekannt ist. Er hängt von vielen Faktoren ab, z.B der Anisotropiekonstanten, der Kristallsymmetrie und von den inneren Eigenspannungen σ_i des Körpers. Becker und Döring /69/ leiteten unter verschiedenen Annahmen Ausdrücke für den ΔE -Effekt her, von denen hier aber nur die wichtigsten wiedergegeben werden.

Es lassen sich zwei wichtige Fälle unterscheiden,

a) Der Körper steht unter großen inneren Eigenspannungen σ_i . Dann ist die Spannungsanisotropie groß gegen die Kristallanisotropie ($\lambda_s \sigma_i \gg K_1$) und die lokale Magnetisierungsrichtung ändert sich beim Anlegen einer Spannung vorwiegend durch Drehprozesse der magnetischen Domänen.

Unter diesen Voraussetzungen entwickelten Becker und Döring für kubische Einkristalle die Formel

$$\Delta\left(\frac{1}{E}\right) = \frac{9}{5} \frac{\chi_A}{M_s^2} \left[\lambda_{100}^2 + 3(\lambda_{111}^2 - \lambda_{100}^2)(\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_1^2 \beta_3^2) \right] \quad (4.64)$$

woraus für die [100] Kristallrichtung

$$\frac{\Delta E_{100}}{E_{100}} = \lambda_{100}^2 \cdot \frac{9 \chi_A}{5 M_S^2} E_{100} \quad (4.65)$$

folgt. β ist der Richtungscosinus der Zugspannung und χ_A die Anfangsuszeptibilität.

Es ergibt sich für die [111] Kristallrichtung

$$\frac{\Delta E_{111}}{E_{111}} = \lambda_{111}^2 \cdot \frac{9 \chi_A}{5 M_S^2} E_{111} \quad (4.66)$$

Daraus ist zu sehen, daß die Größe des ΔE -Effekts proportional zum Quadrat der Magnetostruktionskonstanten ist.

b) Überwiegt dagegen die Kristallanisotropie, also $K_1 \gg \lambda_s \sigma_i$, dann wird eine äußere Spannung vorwiegend Wandverschiebungen bewirken.

Für einen kubischen Einkristall mit der leichten [100] Kristallrichtung ergibt die Rechnung

$$\frac{1}{E} \Delta(-) = \frac{9 \chi_A}{4 M_S^2} \lambda_{100}^2 \cdot \left[1 - 3(\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_1^2 \beta_3^2) \right] \quad (4.67)$$

Für eine Zugspannung in der [100] Kristallrichtung wird daraus

$$\frac{\Delta E_{100}}{E_{100}} = \lambda_{100}^2 \cdot \frac{9 \chi_A}{4 M_S^2} E_{100} \quad (4.68)$$

während bei einer Zugspannung in der [111] Richtung der ΔE -Effekt Null ist.

Eine analoge Rechnung für einen kubischen Einkristall mit der leichten [111] Richtung lieferte das Ergebnis

$$\frac{1}{E} \Delta(-) = 4 \frac{\chi_A}{M_S^2} \lambda_{111}^2 \cdot \left[\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_1^2 \beta_3^2 \right] \quad (4.69)$$

Typische Werte für den ΔE -Effekt sind etwa $\Delta E/E \approx 1\%$ für Eisen. Siegel und Quimby /70/ untersuchten den ΔE -Effekt an polykristallinem Nickel und fanden eine Änderung von ca. 8%, bezogen auf den magnetisch gesättigten Zustand.

Daraus ist zu sehen, daß der ΔE -Effekt durchaus einen merklichen Einfluß auf die elastischen Konstanten haben kann.

Frequenzabhängigkeit des ΔE -Effektes

Die Formeln (4.64) bis (4.69) wurden alle unter der Annahme hergeleitet, daß sich die Wände der Domänen verschieben oder drehen. Die meisten in der Literatur beschriebenen Messungen des ΔE -Effekts wurden statisch durchgeführt, so daß diese Forderung leicht erfüllbar war.

In dieser Arbeit wurden aber Ultraschallexperimente mit einer Frequenz der Ultraschallwelle von 10 MHz durchgeführt, und es ist die Frage, ob die Domänenwände dieser hohen Frequenz folgen können.

Messungen des ΔE -Effekts /100/ an Ni-Einkristallen zeigten bei tiefen Frequenzen Änderungen in der Größenordnung $\Delta E/E \approx 20\%$ und bei 10 MHz von nur noch etwa 3%. D.h., daß bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der ΔE -Effekt nicht zu vernachlässigen ist, sondern immer noch berücksichtigt werden muß.

4.3 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten im paramagnetischen Bereich

Auch im paramagnetischen Bereich zeigen die elastischen Konstanten eine Magnetfeldabhängigkeit. Verglichen mit dem ferromagnetischen Bereich ist sie aber sehr klein.

Eine Theorie für die Abhängigkeit der elastischen Konstanten vom Magnetfeld für $T > T_{\text{mag}}$ entwickelte Lüthi et al. /71/. Moran und Lüthi /72/ maßen die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten an Dy und Ho, welche bei 177 K und 132 K ferromagnetisch ordnen, und fanden oberhalb T_{mag} eine quadratische Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke.

Sie entwickelten für die Wechselwirkung ein Modell, in welchem die Austauschenergie zwischen den Spins S_i und S_j verzerrungsabhängig ist.

Der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung beschreibt, hat die Form

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} C_T \epsilon_T^2 + \sum_{i,j} \frac{\partial J}{\partial \epsilon_T} \epsilon_T \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_T^2} \epsilon_T^2 \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j, \quad (4.70)$$

wobei C_T die symmetrieadaptierte elastische Konstante und ϵ_T die dazugehörige Verzerrung ist. J ist die Austauschenergie zwischen den beiden Spins $\underline{S}_i$ und $\underline{S}_j$.

Der erste Term in (4.70) entspricht der elastischen Energie, während die nächsten beiden Terme die Entwicklung des Austauschintegrals nach der elastischen Verzerrung ist.

Nach Lüthi führt der zweite Term von (4.70) in Anwesenheit eines magnetischen Felds zu einer Abhängigkeit der elastischen Konstanten $\Delta C \sim B^4$, während der dritte Term zu einer quadratischen Magnetfeldabhängigkeit führt. ΔC ist dabei die Differenz zwischen der elastischen Konstanten ohne und mit Magnetfeld.

$$\Delta C = C(B) - C(0) \quad (4.71)$$

Die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten kann also durch

$C = C_0 + aB^4 + bB^2$

(4.72)

beschrieben werden.

Nach Messungen von Lüthi ist der quadratische Term dominierend.

5 Experimenteller Aufbau

Im Kapitel 5 soll der experimentelle Aufbau beschrieben werden. Dazu gehört die Ultraschallanlage, die Meßmethode sowie der Aufbau des Interfaces und des Probenhalters. Danach wird die Probenpräparation erläutert und anschließend auf die Genauigkeit eingegangen, mit der die Schallgeschwindigkeit, die elastischen Konstanten und die Meßtemperatur bestimmt werden können.

5.1 Ultraschallanlage und Meßmethode

Die temperatur- und magnetfeldabhängigen Messungen wurden mit einer Ultraschall-Pulsechoanlage der Firma Matec durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt den Aufbau dieser Anlage.

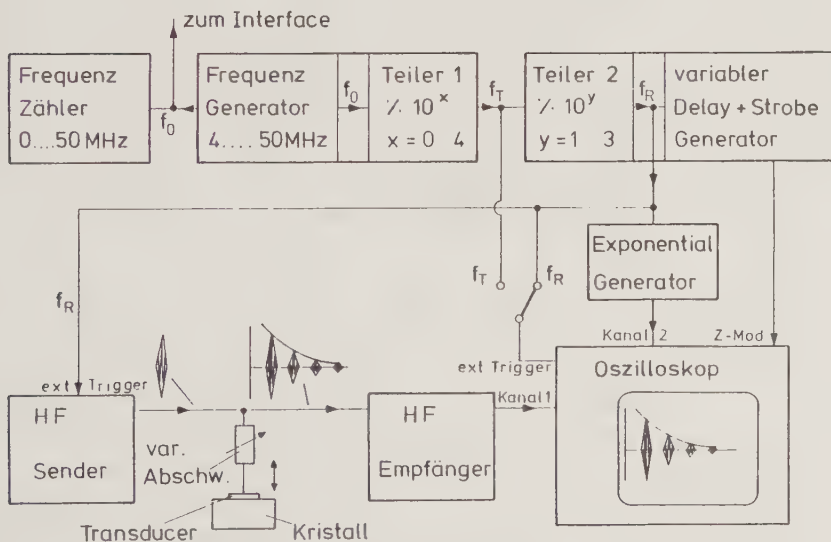


Abb. 5.1 Ultraschall Pulsechoanlage

Ein Hochfrequenzsendepuls wird nach Eintreffen eines Startpulses von

dem Hochfrequenzsender (HF-Sender) mit einer regelbaren Spannungsamplitude von max. 700 V erzeugt und liegt an dem Transducer an. Der Transducer besteht aus einer dünnen, piezoelektrischen Scheibe, die auf beiden Seiten mit Gold bedampft ist. In dieser Arbeit wurden als Transducer nur Quarze mit einer Resonanzfrequenz von 10 MHz verwendet. Abhängig davon, wie die Scheibe aus dem Quarzkristall herausgeschnitten wurde, entstehen longitudinal oder transversal polarisierte Ultraschallwellen. Aus dem elektrischen Puls entsteht so ein mechanischer, der in den Kristall eingekoppelt wird. Er wandert durch ihn hindurch, wird an der Rückseite reflektiert und kommt zurück zur Vorderseite, wo wieder ein Teil reflektiert und ein anderer Teil zum Transducer ausgekoppelt wird. Der Transducer wandelt den ausgekoppelten mechanischen Puls wieder in einen elektrischen um, der zum Verstärker geht und danach auf dem Oszilloskop dargestellt wird.

Die Ultraschallwelle wandert durch den Kristall hin und her und erzeugt jedesmal einen Spannungspuls am Transducer. So entsteht ein ganzer Echozug, wie er in Abb.5.2 zu sehen ist.

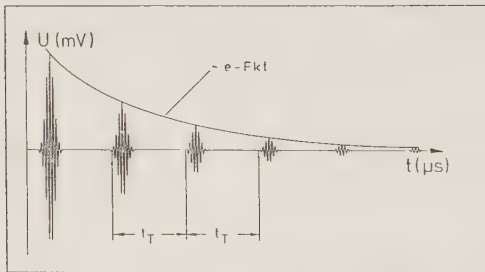


Abb. 5.2 Echozug auf dem Oszilloskop

Der zeitliche Abstand zweier Echos ist $t_T = 2 \cdot d / v$ mit d als Proben-
dicke und v als Schallgeschwindigkeit. Durch Messung der Laufzeit t_T
kann damit die Schallgeschwindigkeit bestimmt werden.

Zur exakten Bestimmung der Laufzeit des Pulses kann das Oszilloskop in
dieser Meßart jedoch nicht benutzt werden, da die Messung zu ungenau
ist.

Um die Laufzeit des Pulses durch den Kristall genauer zu bestimmen,

werden zunächst 2 ausgewählte Echos mit dem variablen Delay und Strobe Generator (Abb. 5.1) über den Z-Eingang des Oszilloskops hellgetastet, während alle anderen Echos dunkel bleiben. Nun wird das Oszilloskop immer zu dem Zeitpunkt getriggert, an dem gerade wieder ein Echo eintrifft, wie es in Abb. 5.2 dargestellt ist. Dazu muß die Zeit zwischen zwei Triggerpulsen gerade t_T gewählt werden, was einer Frequenz von $f_T = 1/t_T$ entspricht. Die Echos erscheinen bei richtiger Einstellung übereinanderliegend auf dem Schirm, wie in Abb. 5.3a zu sehen ist. Zwischen dem 1. und dem 2. Echo ist die Phasendifferenz Null.

Wenn sich nun die Schallgeschwindigkeit temperatur- oder magnetfeldabhängig ändert, so ändert sich auch die Phasenlage der beiden Echos auf dem Schirm (Abb. 5.3b), was durch Änderung der Triggerfrequenz f_T rückgängig gemacht werden kann.

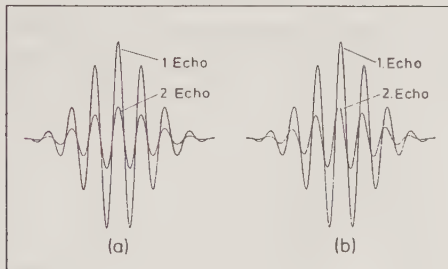


Abb. 5.3 Richtige (a) und falsche (b) Einstellung des overlaps

Die Schallgeschwindigkeit berechnet sich somit

$$v = 2 \cdot d / t_T = 2 \cdot d \cdot f_T. \quad (5.1)$$

Zur Erzeugung der Triggerfrequenz f_T dient der variable Frequenz-generator (Abb. 5.1) mit einem Einstellbereich von $f_0 = 4..50$ MHz dessen Frequenz von dem Frequenzzähler mit sechsstelliger Genauigkeit sehr präzise bestimmt wird. Durch Teilung von f_0 durch 10^x mit $x = 0..4$ lassen sich somit Triggerfrequenzen f_T von 400Hz..50MHz erreichen. Durch weiteres Teilen von f_T durch 10..1000 wird die Wiederholungsfrequenz f_R des HF-Senders erzeugt. Sie sollte möglichst nicht

über 1000 Hz liegen, damit die Echos im Kristall mit Sicherheit abgeklungen sind, bevor der nächste Echozug angeregt wird. Außerdem würde bei zu hoher Triggerfrequenz der HF-Generator überlastet und sich der Kristall durch die eingekoppelte HF-Energie aufheizen.

Die Messung der Dämpfung erfolgt mit dem Exponential Generator (Abb.5.1). Mit ihm läßt sich eine Exponentialfunktion, die in ihrer Amplitude und Zeitkonstante verändert werden kann, zusätzlich zu den Echos auf dem Oszilloskop abbilden (Abb. 5.2). Durch Vergleich der Echoamplituden mit der Exponentialfunktion kann dann die Zeitkonstante ermittelt werden, die ein Maß für die Dämpfung der Ultraschallwellen ist.

5.2 Probenhalter

Alle temperatur- und magnetfeldabhängigen Messungen wurden entweder in einem optischen Verdampferkryostaten oder in einem Helium Badkryostaten mit eingebauter supraleitender Magnetspule durchgeführt. Der zu

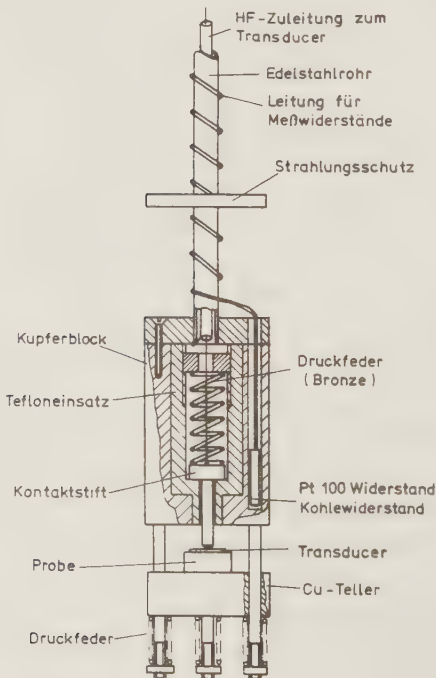


Abb. 5.4 Der zu den
Messungen ver-
wendete Proben-
halter

den Messungen verwendete Probenhalter, welcher in Abb. 5.4 dargestellt ist, wurde deshalb so konstruiert, daß er in einen Kryostaten getaucht werden kann. Der obere Teil des Probenhalters besteht aus einem handelsüblichen kreuzförmigen Vakuumflansch, durch den die elektrischen Zuleitungen für die HF-Spannung sowie Strom und Spannung für die Meßwiderstände zur Temperaturmessung vakuumdicht durchgeführt werden. Während auf der HF-Leitung eine Spannung von maximal 700 Volt liegt, führen die Leitungen der Meßwiderstände nur einige Millivolt. Um eine möglichst gute Entkopplung zwischen beiden Leitungstypen zu erreichen, wurde die HF-Leitung im Inneren des dünnen Edelstahlrohres zum unteren Teil des Probenhalters geführt, während die Leitungen für die Meßwiderstände außen am Edelstahlrohr entlang verlegt wurden.

Der untere Teil des Probenhalters (Abb. 5.4) besteht aus einem Kupferblock, in dem die Meßwiderstände und der Kontaktstift angeordnet sind, und einem Teller auf dem sich die Probe mit aufgebondetem Transducer befindet. Durch 3 Federn wird der Teller mit dem Kristall an den Kontaktstift gedrückt.

Da alle gemessenen Kristalle elektrisch leitend sind, ist kein zweiter Kontakt zum Transducer erforderlich, da dieser durch die Probe selbst erfolgt.

Die Temperatur wurde mit einem Platinwiderstand (Pt-100) bis etwa 40 K und darunter mit einem Kohlewiderstand gemessen. Um bei temperaturabhängigen Messungen immer im thermischen Gleichgewicht zu messen, wurde die thermische Driftgeschwindigkeit auf max. 1 K/min eingestellt, in der Nähe von Phasenübergängen wurde sie auf ca. 0.04 - 0.1 K/min reduziert.

5.3 Probenpräparation

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten werden einkristalline Proben benötigt, an denen die [001] bzw. die [110] Richtungen herauspräpariert ist. Dazu müssen die Kristalle einige Millimeter dick sein. Die Proben wurden im Institut für Experimentalphysik IV hergestellt. Zu dem Zweck wurden zunächst kristalliner Schwefel bzw. Selen und Späne des entsprechenden Seltenerdmetalls in stöchiometrischer Zusammensetzung in ein Quarzrohr eingeschmolzen. Dieses wurde dann langsam auf etwa 400 °C aufgeheizt, wobei beide Komponenten miteinander reagierten. Zur Homogenisierung der Verbindung wurde dann die Temperatur

bis auf etwa 700 °C aufgeheizt und die Probe bis zu 3 Tage bei dieser Temperatur getempert. Das Reaktionsprodukt war ein Pulver, welches bei Schwefelverbindungen in einen Molybdäntiegel und bei Selenverbindungen in einen Wolframtiegel in einer Schutzgasatmosphäre von Argon mit einem Druck von 250 mb gebracht wurde. Die Züchtung der Einkristalle erfolgte dann nach dem Bridgeman-Stockbarger Verfahren. Dazu wurde der Tiegel mit dem Pulver mit einem Hochfrequenzofen über die Schmelztemperatur des Pulvers (≈ 2300 °C) aufgeheizt und zur Homogenisierung etwa eine Stunde bei dieser Temperatur getempert.

Anschließend wurde der Tiegel aus der heißen Zone der Hochfrequenzspule langsam nach unten, mit etwa 1.5 mm/h abgesenkt. Unterhalb der Spule war die Temperatur dann kleiner als die Schmelztemperatur der Probe und die Probe kristallisiert.

Nach dem Entfernen aus dem Tiegel hatten die Kristalle einen Durchmesser von 7mm und eine Länge von ca. 20 mm-30 mm. Meistens zerbrachen sie aber beim Herauslösen aus dem Tiegel in zwei bis vier Stücke.

Von den größten dieser Stücke wurden bei Raumtemperatur Laueaufnahmen in 180° Rückstreutechnik an verschiedenen Punkten einer Fläche gemacht, um die Kristalle in die für die Messung der elastischen Konstanten erforderlichen [001] und [110] Richtungen zu orientieren.

In den meisten Fällen zeigte es sich, daß der gezogene Kristall kein Einkristall war, sondern ein sehr grobkörniger Polykristall, mit einer Kristallitgröße von etwa 1 mm bis zu etwa 3 mm. Auf eine Präparation derartig kleiner Kristalle mußte verzichtet werden, da sie nach dem Orientieren zur Messung der elastischen Konstanten zu klein sind. Statt dessen wurde in diesem Fall eine neuer Kristall gezogen.

Trotz mehrerer Züchtungsversuche gelang es z.B. nicht, genügend große Einkristalle von Ce_3Se_4 und Nd_3S_4 herzustellen.

Auch wenn ein genügend großer Einkristall vorlag, so hatte er in vielen Fällen nicht die richtige Stöchiometrie, wie später die Messungen zeigten.

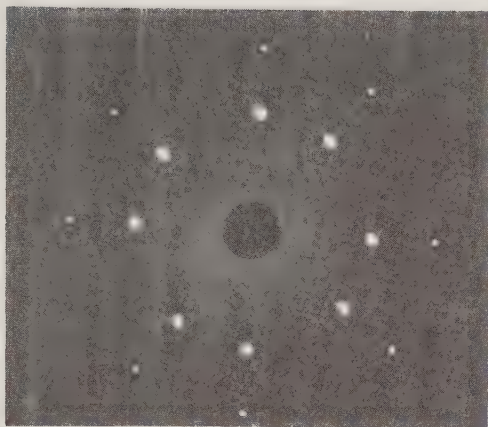


Abb. 5.5 Laueaufnahme der (001) Fläche von Nd_3Se_4 bei Raumtemperatur

Die Abb. 5.5 zeigt eine Laueaufnahme in 180° Rückstreuung für einen orientierten Einkristall Nd_3Se_4 in der [001] Richtung. Auf der Aufnahme ist deutlich die vierzählige Drehachse zu erkennen, wie sie bei einem kubischen Kristall in der [001] Richtung zu erwarten ist. Die Genauigkeit der Orientierung beträgt etwa 0.5 Grad.

Danach wurden die Kristalle mit einer Diamantsäge geschnitten und anschließend mit Siliziumcarbid-Schleifpulver der Körnung 600 und 1200 geschliffen und poliert. Durch weitere Laueaufnahmen an verschiedenen Punkten der so präparierten Fläche wurde kontrolliert ob der Kristall überall dieselbe Orientierung aufwies. Wenn dieses der Fall war, wurde die gegenüberliegende Fläche des Kristalls parallel zur ersten Fläche gesägt, geschliffen und geröntgt. Bei gleicher Orientierung der Laueaufnahmen wurde dann angenommen, daß ein Einkristall vorlag.

Zur Sicherheit wurde trotzdem noch bei einigen Kristallen an der Kernforschungsanlage Jülich durch Neutronenstreuung verifiziert, daß es sich um einen Einkristall handelt.

Die so präparierten Kristalle hatten Abmessungen von ca. 2.5 mm • 3 mm bis 5 mm • 7 mm. Die Parallelität und Ebenheit der Flächen betrug ca. 5 μm .

Auf diesen Flächen wurden die Transducer befestigt (gebondet). Als

Bondingmittel wurde meistens Apiezon benutzt, was eine gute Verbindung bis zu ca. 70 K gewährleistete. Bei tieferen Temperaturen brach meistens die Verbindung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Kristall, Quarz und Bondingmittel, so daß der Versuch wiederholt werden mußte. Deshalb wurden dann die Transducer mit einem handelsüblichen Zweikomponentenkleber (Uhu plus) auf die Kristalle geklebt, was eine gute Verbindung bis zu 1.5 K ergab, wobei das Bonding nicht brach. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß der Transducer nur durch Abschleifen von der Fläche wieder entfernt werden kann und damit zerstört wird, da der Zweikomponentenkleber gegen Lösungsmittel resistent ist.

5.4 Interface zur Temperatur-, Magnetfeld- und Frequenzmessung

Zur Erleichterung der Meßwerterfassung wurden bei den Messungen im Badkryostaten ein Computer mit einem Interface benutzt. Dabei wurden vom Computer die Temperatur, das Magnetfeld und die Wiederholfrequenz f_T gemessen. Abb. 5.6 zeigt dazu die Meßanordnung.

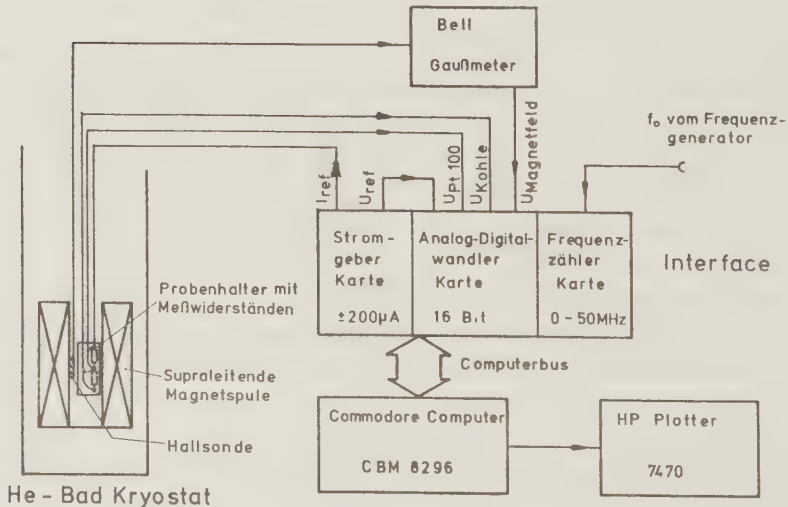


Abb. 5.6 Anordnung des Interfaces

Im Kryostaten befindet sich eine supraleitende Magnetspule, deren Magnetfeld in der Nähe des Probenorts mit einer Hallsonde vom Gaußmeter gemessen wird. Die Ausgangsspannung des Gaußmeters wird vom Interface digitalisiert und in den Computer übergeben. Die Temperaturmessung erfolgt nach der üblichen Vierpunktmethode, indem über 2 Leitungen ein Strom durch die Meßwiderstände fließt, während der Spannungsabfall an den Widerständen über je zwei weitere Leitungen gemessen wird. Wie bereits in Kap. 5.2 beschrieben, wurden die Temperaturmessungen bis etwa 40 K mit einem Pt-100 Widerstand und darunter mit einem Kohlewiderstand durchgeführt.

Der Computer kann über das Interface mit einem Stromgeber den Strom durch die Widerstände einstellen, während der Spannungsabfall über einen AD-Wandler (Analog-Digital Wandler) dem Computer übergeben wird. Damit kann der Widerstand der Temperatursensoren genau bestimmt werden. Vor den eigentlichen Messungen wurde der Kohlewiderstand sowie der Pt-100 Widerstand mit einem vom Hersteller geeichten Pt-100 und Germaniumwiderstand im Bereich von 1.5 K..300 K kalibriert. Aus den Widerstandsdaten als Funktion der Temperatur wurde für jeden Temperatursensor ein Polynom gefittet, das aus den gemessenen Widerständen die zugehörige Temperatur liefert.

Mit dem Frequenzzähler wird die Frequenz f_0 , aus welcher die Triggerfrequenz f_T und die Wiederholungsfrequenz f_R (Abb. 5.1) erzeugt werden, gemessen und somit die Schallgeschwindigkeit und die elastischen Konstanten bestimmt.

Die Schaltpläne der Interfacebausteine sind im Anhang A1 abgebildet und beschrieben.

5.5 Abschätzung der Meßgenauigkeit

5.5.1 Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung

Die Schallgeschwindigkeit berechnet sich nach $v = 2 \cdot d \cdot f_T$, woraus

$$\Delta v/v = \Delta d/d + \Delta f_T/f_T \quad (5.2)$$

folgt.

Die Genauigkeit in der Bestimmung der absoluten Schallgeschwindigkeit hängt also davon ab, wie genau die Kristalldicke und die Wiederholungsfrequenz f_T bestimmt werden können.

Während der Fehler in der Bestimmung der Kristalldicke etwa bei 0.1 Prozent liegt, kann der absolute Fehler von f_T in der Größenordnung von einigen Prozent liegen, falls die Echos um einen Wellenzug falsch überlappt worden sind. Man mißt dann eine Frequenz, die um einige Prozent zu groß oder zu klein ist.

Die relative Genauigkeit, auf die es bei diesen Messungen eigentlich ankommt, ist natürlich sehr viel größer. Hat man einmal eine Wellenzug überlappt, dann kann die Wiederholfrequenz mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-5} angegeben werden, so daß die Genauigkeit der relativen Schallgeschwindigkeit auch bei etwa 10^{-5} liegt.

5.5.2 Genauigkeit der Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte wie im Kap.5.4 und im Anhang A1.1 beschrieben mit dem Interface durch Messung des Pt-100 Widerstands bzw. des Kohlewiderstands.

Eine Abschätzung der Meßgenauigkeit, mit der das Interface die Probenwiderstände mißt, ergibt umgerechnet auf die Temperatur etwa ± 30 mK bei 300 K und etwa ± 8 mK bei ca. 70 K für den Pt-100 Widerstand und ± 3 mK für den Kohlewiderstand im Bereich von 30 K bis etwa 4 K.

Dazu müssen noch etwa ± 20 mK addiert werden, da dieses etwa der Fehler der Referenzwiderstände (Herstellerangabe) ist, mit denen die Meßwiderstände kalibriert wurden. Beim Kohlewiderstand kommt noch ein alterungsbedingter Term hinzu, der sich merklich allerdings nur bei Temperaturen größer 40 K auswirkt, und deshalb vernachlässigt wird, da in diesem Temperaturbereich immer mit dem Pt-100 Widerstand gemessen wurde. Die Aufheizung der Meßwiderstände durch den Meßstrom wird ebenfalls vernachlässigt, da durch das Meßprogramm dafür gesorgt ist, daß der Meßstrom immer genügend klein bleibt.

Der Temperaturgradient zwischen Probe und Meßwiderständen ist ebenfalls immer sehr klein, weil die Messungen nur im thermischen Gleichgewicht durchgeführt wurden. Bei Probemessungen wurde nur eine thermische Hysterese von ca. 30 mK festgestellt.

Insgesamt ist der Fehler in der Temperaturmessung im gesamten Temperaturbereich deutlich kleiner als 100 mK.

5.5.3 Korrektur der elastischen Konstanten infolge thermischer Ausdehnung der Probe

Die elastischen Konstanten c_{ij} berechnen sich

$$c_{ij} = v^2 \cdot \rho = 4 f_T^2 \cdot d^2 \cdot m / V \quad (5.3)$$

mit ρ als Dichte, d als Kristalldicke, m als Masse und V als Volumen des Kristalls. Dehnt sich der Kristall nun thermisch aus, so nimmt gleichzeitig auch die Dichte des Kristalls ab. Wird eine kubische Probe vorausgesetzt, dessen Kantenlänge d ist so erhält man

$$c_{ij} = 4f_T^2 \cdot m/d \quad , \quad (5.4)$$

woraus

$$\Delta c/c = -\Delta d/d \quad (5.5)$$

folgt.

In niedrigster Ordnung ist Δd der Temperaturdifferenz proportional. Die von Westerholt /14/ oberhalb des strukturellen Phasenübergangs durchgeführten Messungen der Gitterkonstanten von Pr_3S_4 und Pr_3Se_4 , bestätigen diese Annahme. Es errechnet sich ein linearer Ausdehnungskoeffizient von etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Daraus folgt für einen Temperaturbereich von 300 K

$$\Delta c/c = -\alpha \cdot \Delta T = -4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = -1.2 \cdot 10^{-3}. \quad (5.6)$$

Da die gemessenen Änderungen der elastischen Konstanten in diesem Temperaturbereich bei allen Proben um mindestens eine Zehnerpotenz größer waren, wurde die thermische Ausdehnung bei den Auswertungen vernachlässigt.

6 Ergebnisse der temperatur- und druckabhängigen Messungen

In diesem Kapitel werden die temperaturabhängigen Messungen der elastischen Konstanten vorgestellt, während die magnetfeldabhängigen Messungen der elastischen Konstanten, in Kapitel 7 gezeigt und diskutiert werden. Die benutzten Fitparameter sowie die relativen Änderungen der elastischen Konstanten, sind in Tabelle 6.1 am Ende des Kapitels zusammengefaßt. Einige der Meßergebnisse von La_3S_4 wurden bereits veröffentlicht [101-103].

6.1 Meßergebnisse von La_3S_4 und $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$

Die Formel (4.27) wurde dazu benutzt, die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten C' zu fitten.

Wie in Abb. 6.1 zu sehen ist, zeigt die elastischen Konstante $C'=(C_{11} - C_{12})/2$ für La_3S_4 ein starkes anormales Verhalten, indem sie mit sinkender Temperatur abnimmt. Die Messung konnte nur bis etwa 10 K

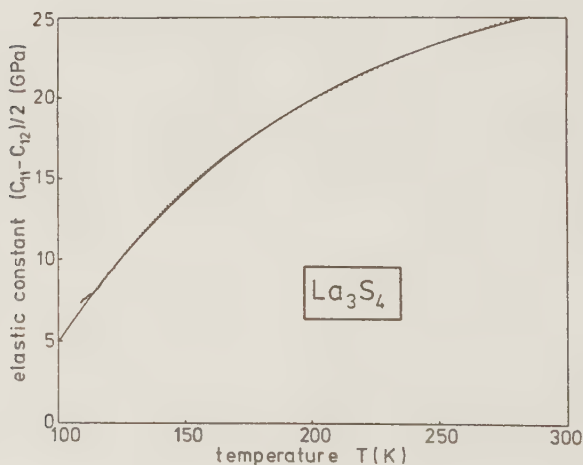


Abb. 6.1 Elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ von La_3S_4 als Funktion der Temperatur

oberhalb des strukturellen Phasenüberganges durchgeführt werden, da die Dämpfung der Echoamplituden mit fallender Temperatur sehr stark zunimmt und die Echos schließlich ganz verloren gehen. Auch unterhalb des strukturellen Phasenübergangs konnten bis zu 4.2 K keine Echos mehr gefunden werden.

Die Meßwerte sind durch kleine Punkte gekennzeichnet, während die durchgezogene Linie den Fit nach (4.27) darstellt.

Man findet, daß die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment gut ist. In Tabelle 6.1 sind die ermittelten Fitparameter eingetragen. Der erhaltene Wert von $T_0 = 187$ K liegt etwa in dem Rahmen, der auch von Lüthi /45/ bei Nb_3Sn ermittelt wurde.

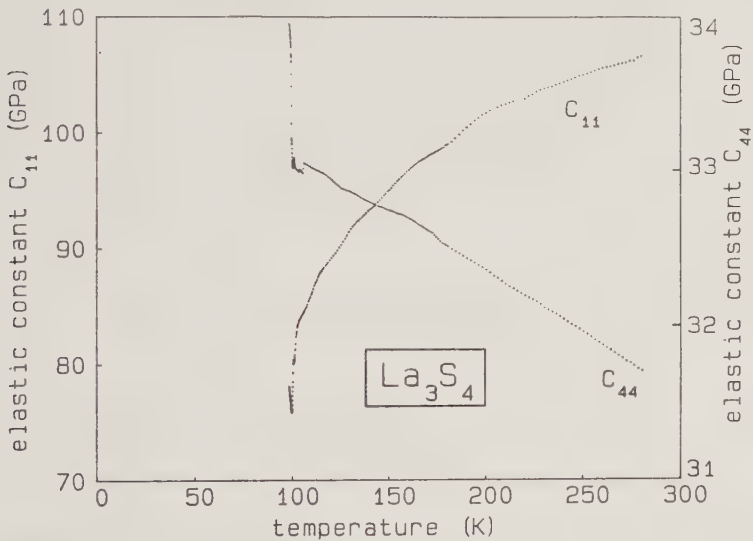


Abb. 6.2 Elastische Konstanten C_{11} und C_{44} von La_3S_4 als Funktion der Temperatur

Die Abb. 6.2 zeigt die elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} von La_3S_4 . C_{44} weist ein normales Verhalten auf, wie es nach (4.15) erwartet werden kann. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß das Leitungsband E_g Symmetrie besitzt.

Die elastische Konstante C_{11} zeigt ebenfalls anomales Verhalten wie $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, was sich dadurch erklären läßt, daß C_{11} auch durch die symmetrieadaptierten elastischen Konstanten

$$C_{11} = C_A + \frac{4}{3} C_E \quad (6.1)$$

ausgedrückt werden kann.

Während C_A nur schwach temperaturabhängig ist, zeigt C_E ein starkes Weichwerden, so daß auch C_{11} weich werden muß, wie es in Abb. 6.2 zu sehen ist.

Die Dämpfung der Ultraschallechos im Kristall, die aus dem Amplitudenverhältnis der ersten zwei Echos bestimmt wurde, ist in Abb. 6.3 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

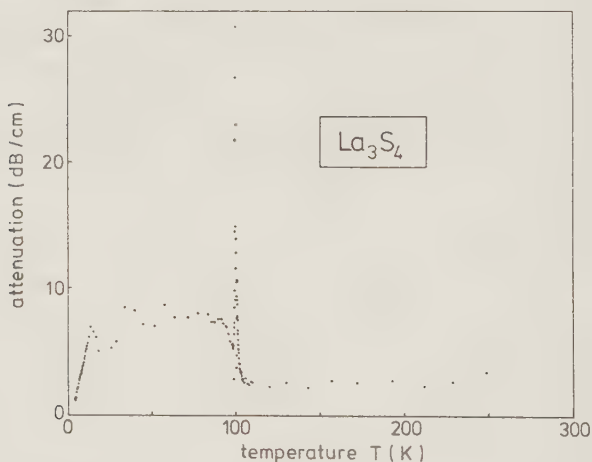


Abb. 6.3 Dämpfung der Ultraschallechos für die elastische Konstante

$$C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 \text{ von } \text{La}_3\text{S}_4 \text{ als Funktion der Temperatur}$$

Es ist deutlich zu sehen, daß die Dämpfung der Ultraschallwelle in der Probe mit fallender Temperatur bis zum Phasenübergang niedrig ist und etwa konstant bleibt. In der Nähe des Phasenübergangs nimmt die Dämpfung, wie erwartet, sehr stark zu, und fällt darunter wieder ab.

Unterhalb des Phasenübergangs ist die Dämpfung etwa zweimal so groß, wie oberhalb.

Für einen unstöchiometrischen Kristall $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$ sollte die Zustandsdichte $D(E)$ kleiner sein als für La_3S_4 , da im Gitter mehr Leerstellen vorhanden sind und dadurch auch die Elektronenkonzentration abnimmt. Ein Fit sollte deshalb dieselbe Kopplungskonstante G ergeben, während die Konstante T_0 , die ja die Fermienergie gemessen von der Bandkante des E_g Bandes darstellt, unterschiedlich sein sollte.

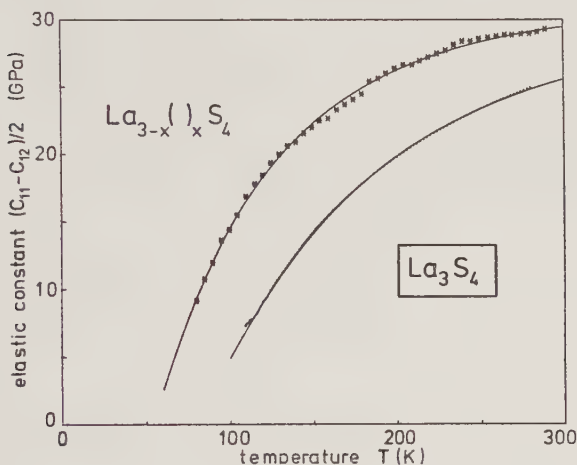


Abb.6.4 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

$C' = (C_{11} - C_{12})/2$ von La_3S_4 und $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$
(Messwerte von $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$ wurden aus /4/ entnommen)

Dieses Verhalten ist auch in Abb. 6.4 zu sehen. Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.4 sind dabei die theoretischen Kurven nach (4.27), während die Kreuze und Punkte die Meßdaten darstellen.

Der Fit für $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$ wurde mit demselben Kopplungsparameter G wie bei La_3S_4 durchgeführt und ergab als Fermitemperatur $T_0 = 109$ K.

Die Abb. 6.5 zeigt die Mode $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ für den stöchiometrischen Kristall La_3S_4 und den unstöchiometrischen Kristall $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$. Es ist auffällig, daß C_L von La_3S_4 bei der gemessenen Phasenübergangstemperatur von 99 K ein scharfes Minimum hat,

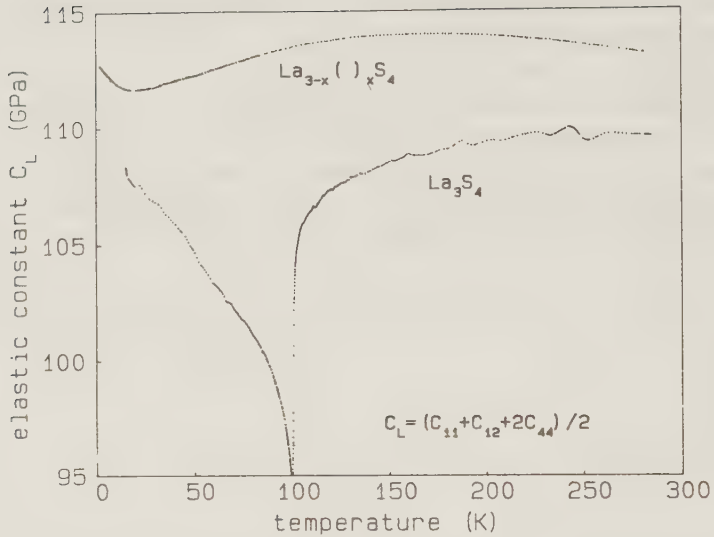


Abb 6.5 Vergleich der elastischen Konstanten $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2$ von La_3S_4 und $La_{3-x}S_4$ als Funktion der Temperatur

während der unstöchiometrische Kristall $La_{3-x}S_4$ dieses scharfe Minimum nicht aufweist. Das Minimum in der elastischen Konstante C_L ist über einen Bereich von ca. 30 K verbreitert und befindet sich bei einer wesentlich tieferen Temperatur von ca. 20K.

Bucher et al. /5/ beobachteten bereits an $Pr_{2.96}Se_4$ diesen Effekt an der elastischen Konstante $(C_{11} - C_{12}) / 2$ und fanden, daß der Phasenübergang für den unstöchiometrischen Kristall von 40 K nach 30 K verschoben und dabei sehr viel breiter wird.

Daraus folgt, daß die Schärfe des Phasenübergangs und die Temperatur, bei der er auftritt, eine sehr empfindliche Funktion der SE^{3+} Konzentration sind.

Interessant ist es zu sehen, wie sich die elastischen Konstanten und die Dämpfung der Ultraschallechos bei dem supraleitenden Phasenübergang verhalten.

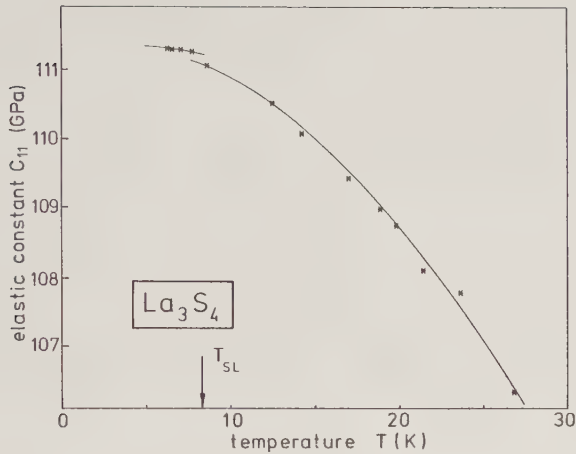


Abb. 6.6 Elastische Konstante C_{11} von La_3S_4 als Funktion der Temperatur in der Nähe von T_{SL} .

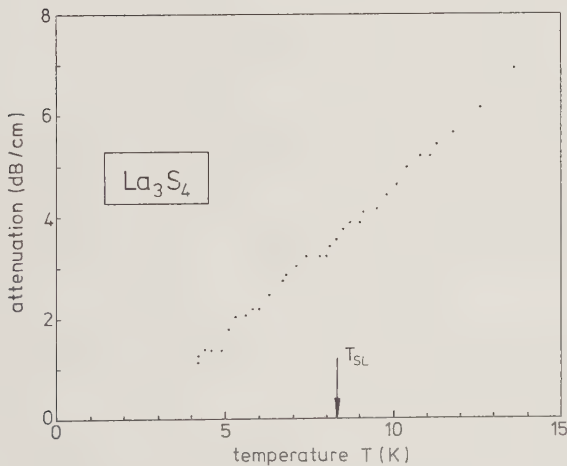


Abb. 6.7 Dämpfung der Ultraschallechos der elastischen Konstante $(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ von La_3S_4 als Funktion der Temperatur in der Nähe von T_{SL} .

Wie aus Abb. 6.6 hervorgeht, ist bei der Sprungtemperatur T_{SL} eine kleine Stufe in der elastischen Konstante C_{11} zu sehen. Sie ist jedoch so klein, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Um zu entscheiden, ob dort wirklich eine Änderung feststellbar ist, müßten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

In Abb. 6.7 ist die, aus dem Amplitudenverhältnis der ersten zwei Echos berechnete Dämpfung, als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Hier konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der Dämpfung bei T_{SL} festgestellt werden, was auch durch die anderen bei dieser Temperatur gemessenen elastischen Konstanten bestätigt wurde.

Die Änderung in der Dämpfung, welche nach /47,74-76/ zu erwarten gewesen wäre, ist wahrscheinlich zu klein, um hier beobachtet werden zu können.

6.2 Meßergebnisse von La_3Se_4

Die temperaturabhängigen Messungen an La_3Se_4 sind in Abb. 6.8 und 6.9 dargestellt.

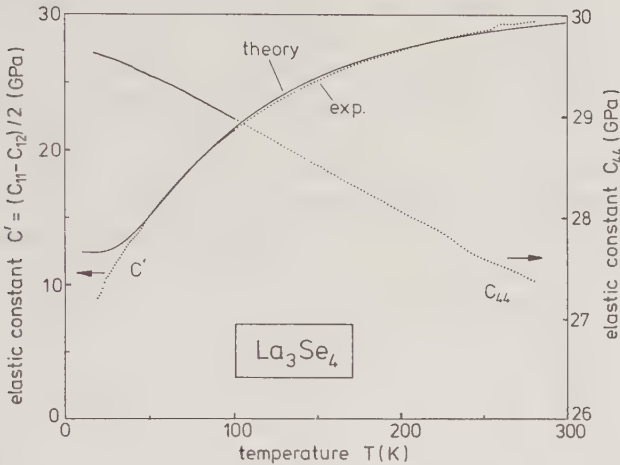


Abb.6.8 Die elastischen Konstanten $(C_{11} - C_{12})/2$ und C_{44} als Funktion der Temperatur

Leider hatte der gemessene Kristall nicht die richtige stöchiometrische Zusammensetzung La_3Se_4 , sondern nur $\text{La}_{2.92}\text{Se}_4$, wie durch Untersuchungen an der Mikrosonde festgestellt wurde. Dadurch war es nicht möglich, den strukturellen Phasenübergang, der bei 70 K auftreten sollte [12] zu beobachten. Trotzdem zeigt die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, wie auch schon bei $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$ zu sehen ist, eine starke Anomalie.

Ein Fit mit (4.27) ergab die Werte $T_0 = 136.9$ K und $P_1 = 47.8$ GPa. Wie in Abb. 6.8 zu sehen, weichen die Meßdaten und die theoretische Kurve bei niedrigen Temperaturen voneinander ab, was darauf zurückgeführt werden kann, daß die Funktion (4.27) einen Wendepunkt bei $T_0/2$ besitzt. Dieses Verhalten tritt wegen der stark vereinfachten Form der Zustandsdichte $D(E)$ auf. Deshalb ist die Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit den Meßdaten unterhalb von 50 K nicht mehr so gut.

Auch die elastische Konstante C_{44} (Abb.6.8) zeigt hier, wie schon bei La_3S_4 , ein normales Verhalten, indem sie mit fallender Temperatur ansteigt. Bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 20 K sind die Abweichungen von der Linearität nur gering. Unter der Voraussetzung, daß der temperaturabhängige Gitterbeitrag zur elastischen Konstanten C' bis zu 20 K, ebenso linear wie bei C_{44} verläuft, kann Formel (4.27) auch hier zum Fit von C' verwendet werden.

Die elastische Konstante $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ weist ein ähnliches Temperaturverhalten wie bei La_3S_4 . Zuerst steigt C_L mit fallender Temperatur an. Nach Erreichen eines Maximums bei $T \approx 160$ K zeigt sie ein stark anomales Verhalten. Bei ca. 8.5 K wird dann ein Minimum durchlaufen, wie es auch schon bei $\text{La}_{3-x}(\text{)}_x\text{S}_4$ zu sehen ist, was wahrscheinlich doch noch der zu tiefen Temperaturen hin verschobene

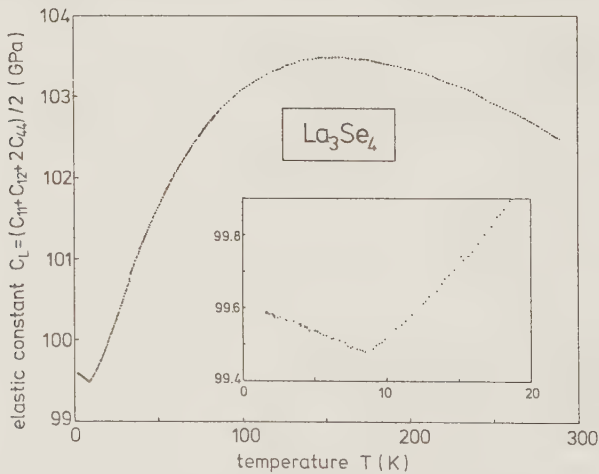


Abb.6.9 Elastische Konstante $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ als Funktion der Temperatur

strukturelle Phasenübergang ist, der auch hier eine starke Verbreiterung aufweist. Es ist unwahrscheinlich, daß das Minimum der elastischen Konstante durch den supraleitenden Phasenübergang, der erst bei 7.4 K auftritt, verursacht wird, da auch hier in der Dämpfung kein Effekt festgestellt wurde und die Messungen an La_3S_4 keine Kor-

relation zwischen den elastischen Konstanten und dem supraleitenden Phasenübergang erkennen läßt. Das kleine Bild in Abb. 6.9 zeigt noch einmal den Bereich von 0 bis 20 K vergrößert dargestellt.

6.3 Meßergebnisse von Ce_3S_4

Einige Meßergebnisse der elastischen Konstanten von Ce_3S_4 , die allerdings nicht bis zu 1.5 K gemessen wurden, sind bereits in /103/ veröffentlicht.

Die Probe Ce_3S_4 besitzt keinen strukturellen Phasenübergang, wie von Westerholt et al. /14/ durch Röntgenstrukturuntersuchungen festgestellt wurde. Trotzdem zeigt auch Ce_3S_4 genau wie La_3S_4 in den elastischen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ und C_{11} Anomalien.

Abb.6.10 zeigt die kritische Mode C' die bis zur Temperatur von 1.5 K

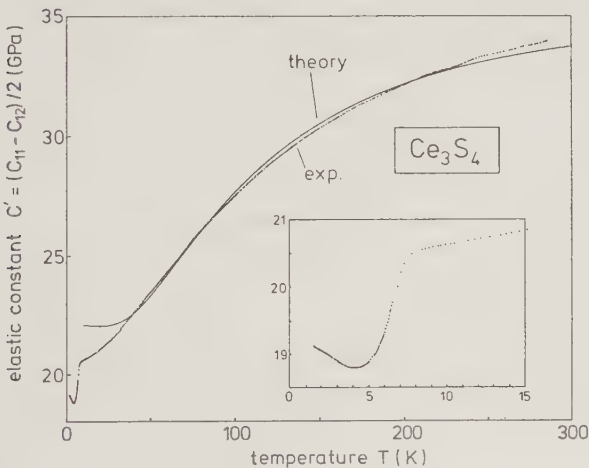


Abb. 6.10 Elastische Konstante C' von Ce_3S_4 als Funktion der Temperatur

gemessen werden konnte. Die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ zeigt zuerst das bei La_3S_4 gefundene anomale Verhalten, bis bei etwa 35 K ein Wendepunkt zu sehen ist. Bei einer Temperatur von ca. 8 K

beginnt C' dann plötzlich steil abzunehmen, um bei 4.2 K ein Minimum zu erreichen und danach wieder anzusteigen.

Der steile Abfall findet seine Erklärung darin, daß Ce im Gegensatz zu La ein Elektron im 4f Orbital hat und Ce_3S_4 deshalb bei tiefen Temperaturen magnetisch ordnet. Der magnetische Phasenübergang tritt bei Ce_3S_4 bei 7.2 K auf [14], was auch in den elastischen Konstanten zu sehen ist. Durch die ferromagnetische Ordnung von Ce_3S_4 sollten die elastischen Konstanten magnetfeldabhängig sein, was auch experimentell gefunden wurde. Die magnetfeldabhängigen Messungen werden in Kap. 7 gezeigt.

Auch hier kann Formel (4.27) mit den Fitparametern $T_0 = 157.97$ K und $p_1 = 35.19$ GPa an die Meßdaten angepasst werden,.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} ist in Abb. 6.11 dargestellt.

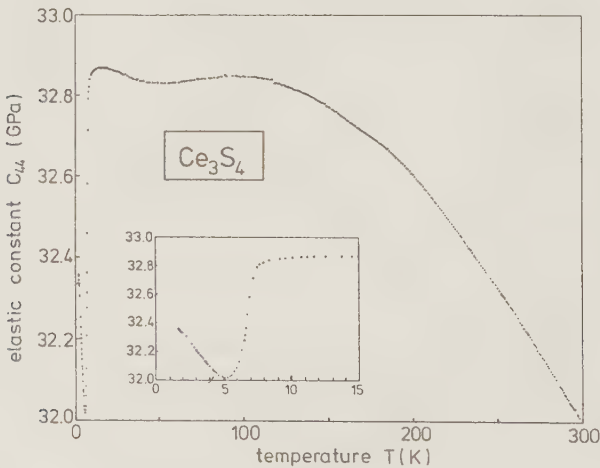


Abb. 6.11 Elastische Konstante C_{44} von Ce_3S_4 als Funktion der Temperatur

C_{44} steigt erst mit fallender Temperatur normal an. Zwischen ca. 120 K und 40 K wird die Steigung dann geringer, um unter 40 K bis zum Phasenübergang wieder größer zu werden. Danach fällt C_{44} bis auf den Wert zurück, den sie bei Raumtemperatur hatte. Nach dem Minimum bei 4.2 K steigt sie dann wieder an.

Insgesamt beträgt die Änderung in der elastischen Konstante C_{44} über den ganzen Temperaturbereich jedoch nur 2.7% von $C_{44}(T=300\text{K})$.

Im Gegensatz zu La_3S_4 und La_3Se_4 steigt die elastische Konstante C_{44} nur zwischen 300 K und 200 K linear mit fallender Temperatur an. Darunter wird die Steigung kleiner, um bei ca. 100 K zu Null zu werden. Der in der Temperatur lineare Gitterbeitrag in (4.27) ist deshalb möglicherweise nicht ganz gerechtfertigt.

Messungen an Ce_3Se_4 waren nicht möglich, weil es nicht gelang, einen genügend großen Einkristall herzustellen.

6.4 Meßergebnisse von Pr_3S_4 und Pr_3Se_4

Bei den Proben Pr_3S_4 und Pr_3Se_4 kommt noch ein weiteres 4f Elektron hinzu, so daß die Konfiguration des Pr Atoms nun $4f^2$ ist. Beide Substanzen besitzen eine Besonderheit, denn sie durchlaufen erst einen strukturellen Phasenübergang von kubischer zur tetragonalen Symmetrie

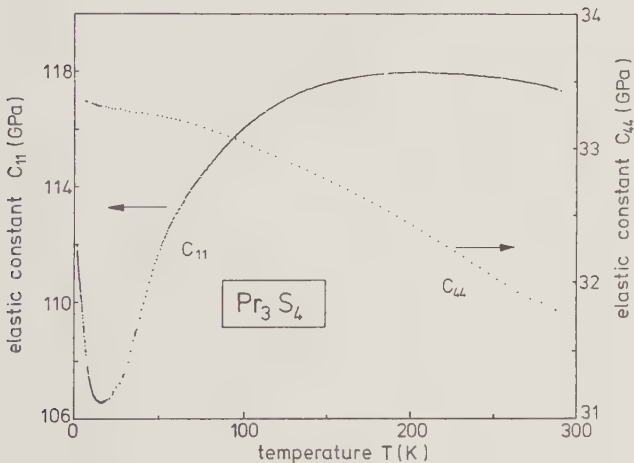


Abb. 6.12 Die elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} von Pr_3S_4 als Funktion der Temperatur

und ordnen danach ferromagnetisch bei tiefen Temperaturen /14/. Die Übergangstemperaturen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Trotz mehrerer Versuche konnte der Kristall Pr_3S_4 nicht in genügender Größe einkristallin hergestellt werden, so daß nur eine in den Abmessungen sehr kleine Probe in der [100] Richtung herauspräpariert werden konnte, welche auch nicht stöchiometrisch war, wie die Messungen zeigten. Deshalb konnten an der unstöchiometrischen Probe nur die elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} gemessen werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.12 dargestellt.

Auch hier zeigt C_{11} ein anomales und C_{44} ein normales Verhalten. Der strukturelle Phasenübergang, der bei Pr_3S_4 bei 50 K liegen sollte, ist zu etwa 12 K hin verschoben und auch wesentlich verbreitert. Die relative Änderung der elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} liegen bei 9.7% für C_{11} und 5.1% für C_{44} , jeweils vom maximalen Wert aus gemessen.

Der Kristall Pr_3Se_4 konnte in genügender Größe in der [110] Richtung herauspräpariert werden. Die Meßergebnisse für $C' = (C_{11} - C_{12})/2$

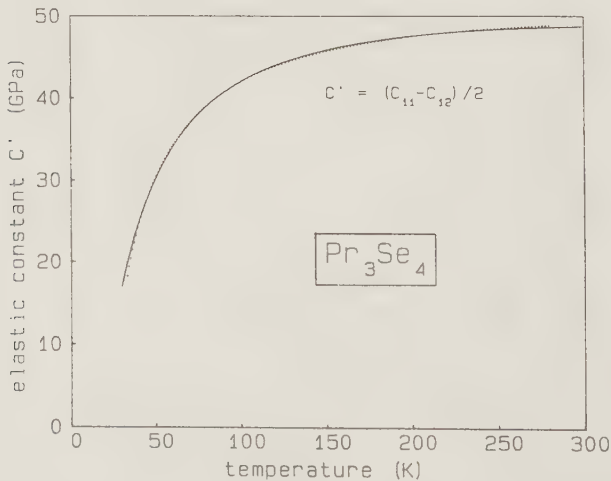


Abb.6.13 Elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ von Pr_3Se_4 als Funktion der Temperatur

sind in Abb. 6.13 dargestellt. Die Messung konnte nur bis zu etwa 28 K durchgeführt werden, da die Dämpfung um so größer wird, je näher die Temperatur an die Phasenübergangstemperatur herankommt. Bei 28 K war die Dämpfung so groß, daß keine Echos mehr gefunden wurden.

C' zeigt auch hier ein stark anomales Verhalten. Ein Fit mit (4.27) ergab die Parameter $T_0 = 42.4$ K und $p_1 = 129.3$ GPa. Der Kristall Pr_3Se_4 ist ebenfalls nicht ganz stöchiometrisch, da der strukturelle Phasenübergang, der bei 42 K auftreten sollte, erst bei etwa 28 K lokalisiert wurde. Auffällig ist die im Vergleich zu den anderen Kristallen starke Abnahme der elastischen Konstante C' von 62.5%. Nicht so große Anomalien zeigen Kristalle, welche keinen strukturellen Phasenübergang durchlaufen oder unstöchiometrisch sind.

Die elastische Konstante C_{44} zeigt auch hier ein normales Verhalten, wie in Abb. 6.14 zu sehen ist. C_{44} konnte nur bis zu etwa 65 K gemessen werden, da bei tieferen Temperaturen bei jeder Messung die Ver-

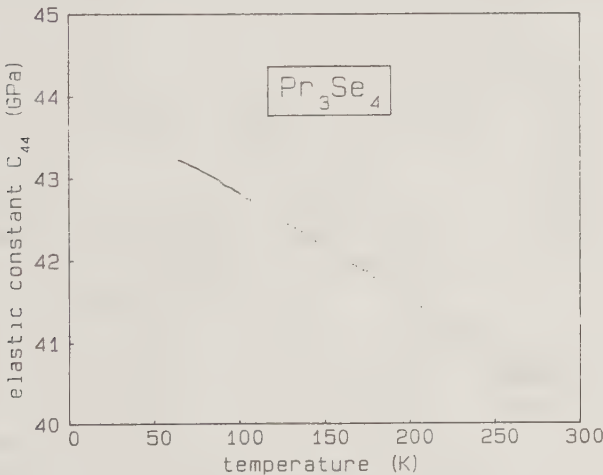


Abb. 6.14 Elastische Konstante C_{44} von Pr_3Se_4 als Funktion der Temperatur

bindung zwischen Transducer und Probe aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zerstört wurde.

Da die vorliegenden Meßdaten ein normales Verhalten von C_{44} zeigen, ist auch hier die Formel (4.27) gerechtfertigt.

6.5 Meßergebnisse von Nd_3Se_4

Das Element Nd hat drei Elektronen im 4f Orbital. Nach /14/ haben die Kristalle Nd_3S_4 und Nd_3Se_4 keinen strukturellen Phasenübergang. Wegen der lokalisierten magnetischen Momente des Nd haben beide einen magnetischen Phasenübergang, der bei 53 K für den Kristall Nd_3Se_4 auftritt.

An der Probe Nd_3S_4 konnten keine Untersuchungen der elastischen Konstanten durchgeführt werden, da es trotz mehrerer Versuche nicht gelang, genügend große Einkristalle herzustellen.

Von Nd_3Se_4 konnte ein für die Messungen genügend großer Einkristall hergestellt werden.

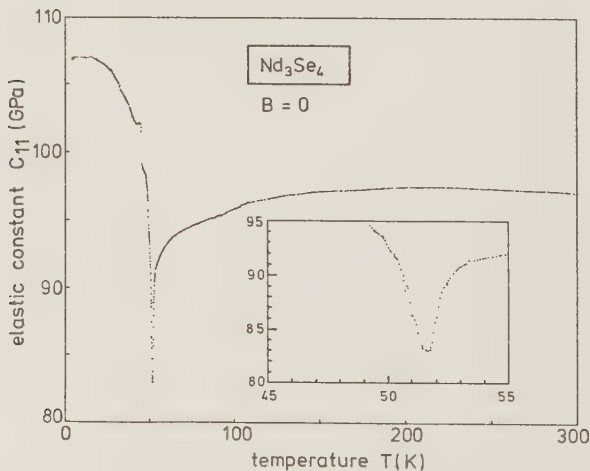


Abb. 6.15 Elastische Konstante C_{11} von Nd_3Se_4 als Funktion der Temperatur.

In Abb. 6.15 ist die elastische Konstante C_{11} von Nd_3Se_4 als Funktion

der Temperatur aufgetragen. Es ist zu sehen, daß C_{11} über einen weiten Temperaturbereich von 300 K nach etwa 150 K fast konstant bleibt und sich darunter anormal verhält. Bei ca. 53 K beginnt dann ein schneller

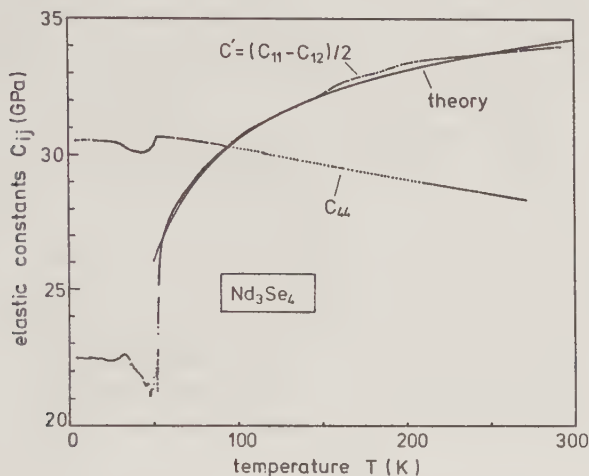


Abb. 6.16 Elastische Konstanten C' und C_{44} von Nd_3Se_4 als Funktion der Temperatur

Abfall der elastischen Konstanten C_{11} bis auf etwa 83 GPa, die unterhalb von T_{mag} mit sinkender Temperatur wieder ansteigt. Das kleine Bild in Abb. 6.15 zeigt die elastische Konstante C_{11} in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs.

Abb. 6.16 zeigt die elastischen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ sowie C_{44} . Es ist auffällig, daß der Fit nach (4.27) das Temperaturverhalten von C' nur noch unvollkommen beschreibt. In der Nähe des magnetischen Phasenübergangs paßt die theoretische Kurve nicht mehr. Wegen der starken Dämpfung der Echos bei der Messung von C' in der Nähe des Phasenübergangs konnte die elastische Konstante von 55 K bis etwa 45 K nur ungenau gemessen werden, was in Abb. 6.16 auch zu erkennen ist. Auch unterhalb von T_{mag} bis zu 4.2 K war es wegen der starken Dämpfung der Ultraschallechos schwierig, Messungen durchzuführen.

In Abb. 6.16 ist ebenfalls die elastische Konstante C_{44} aufgetragen worden. Auch hier ist ein normales Verhalten bis zu T_{mag}

festzustellen. Danach erfolgt eine starke Abnahme von C_{44} . Zu noch tieferen Temperaturen hin steigt C_{44} wieder an. Abb. 6.17 zeigt noch

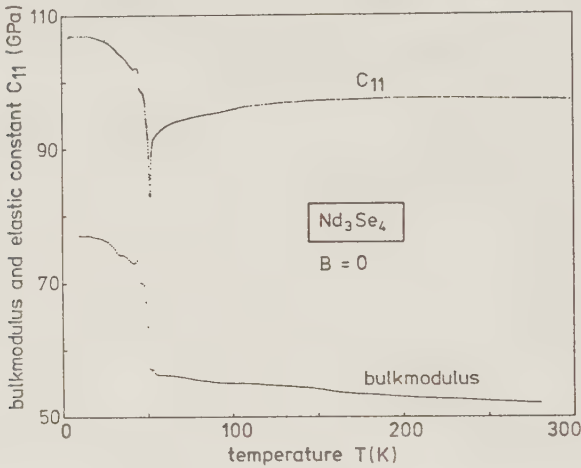


Abb.6.17 Elastische Konstante C_{11} und Bulkmodulus $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ als Funktion der Temperatur.

einmal C_{11} und den Bulkmodulus $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist bemerkenswert, daß der Bulkmodulus B trotz der großen Abnahme von C' noch ein normales Verhalten aufweist.

Probe	P_1 (GPa)	T_0 (K)	α (GPa/K)	$\Delta C' / C'$ (%)
La_3S_4	113.32	186.84	-0.01893	70 RT-108K
$\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$	114.86	109.24	-0.0168	69 RT-80K
La_3Se_4	47.75	136.85	-0.005	70.6 RT-20K
Ce_3S_4	35.19	157.91	-0.005	39.7 RT- 7K
Pr_3Se_4	129.29	42.43	-0.011	62.5 RT-35K
Nd_3Se_4	27.48	112.52	-0.005	38.2 RT-52K

Tabelle 6.1 Fitparameter der gemessenen Seltenerd-Chalkogenide und Änderungen der elastischen Konstanten C' in Prozent bezogen auf den Wert bei Raumtemperatur. Angegeben ist außerdem der Temperaturbereich, auf den sich die angegebene Änderung bezieht, wobei RT Raumtemperatur bedeutet.

6.6 Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten

Die elastischen Konstanten dritter Ordnung geben Auskunft über die zwischen den Atomen wirksamen Potentialen, und damit auch über die Stabilität der Kristallverbindung.

Die Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung kann durch die Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten zweiter Ordnung erfolgen. Dabei ist zwischen hydrostatischen und uniaxialen Druckmessungen zu unterscheiden. Bei beiden Druckmessungen können nur Kombinationen der elastischen Konstanten dritter Ordnung ermittelt werden /44,77/. Um einen vollständigen Satz von elastischen Konstanten dritter Ordnung zu erhalten, müssen sowohl Messungen unter hydrostatischen- als auch uniaxialen Druck durchgeführt werden.

Um die Informationen über die Instabilität der Th_3P_4 Struktur zu vervollständigen, wurde deshalb die Schallgeschwindigkeit von La_3S_4 und Ce_3S_4 unter hydrostatischem Druck gemessen.

Dadurch können von den elastischen Konstanten dritter Ordnung die Kombinationen

$$C_{111} + 2 C_{112} \quad (6.2)$$

$$C_{123} + 2 C_{112} \quad (6.3)$$

$$C_{144} + 2 C_{116} \quad (6.4)$$

bestimmt werden.

Das Meßverfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung ist bei Wruk /44/ beschrieben.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Meßergebnisse.

Als erstes wurde die Änderung der natürlichen Schallgeschwindigkeit W , die bei Brugger /77/ definiert ist, unter hydrostatischem Druck gemessen.

Abb. 6.18 zeigt für Ce_3S_4 die Änderung der natürlichen Schallgeschwindigkeit W in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck.

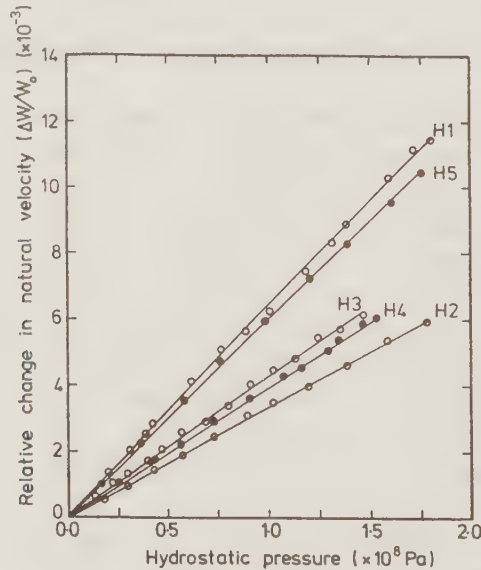


Abb. 6.18 Änderung der natürlichen Schallgeschwindigkeit W bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck

In der Abbildung bedeuten:

- H1 : Ausbreitungsrichtung v der Ultraschallwelle parallel [001]
und Teilchenauslenkung p parallel zu [001].
H2 : $v \parallel$ [001] und p in der (001) Ebene.
H3 : $v \parallel$ [110] und $p \parallel$ [110]
H4 : $v \parallel$ [110] und $p \parallel$ [001]
H5 : $v \parallel$ [110] und $p \parallel$ [110]

Es ist zu sehen, daß für alle gemessenen Moden (Ausbreitung der Ultraschallwelle in [001] bzw. [110] Richtung), ein linearer Zusammenhang zwischen ΔW und P besteht.

Aus dem Gradienten $[\partial(\rho_0 W^2)/\partial p]_{p=0}$ werden die Kombinationen der elastischen Konstanten dritter Ordnung für beide Verbindungen bestimmt.

Für Raumtemperatur sind die Ergebnisse in Tabelle 6.2 eingetragen.

Die Kombinationen der elastischen Konstanten dritter Ordnung erlauben die Berechnung der Mode-Grüneisenparameter $\gamma(p, N)$ (Formel (117) bei Wruk /44/) in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle.

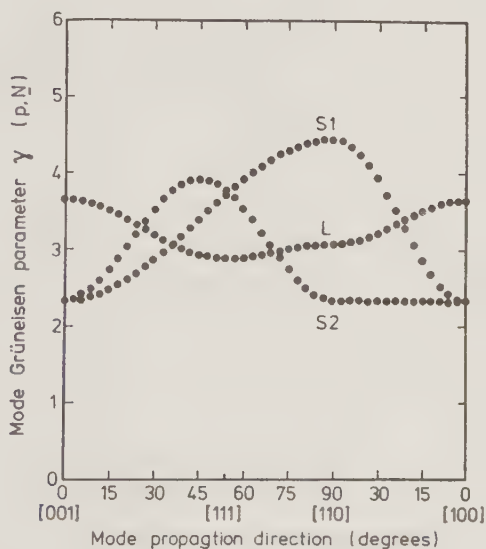
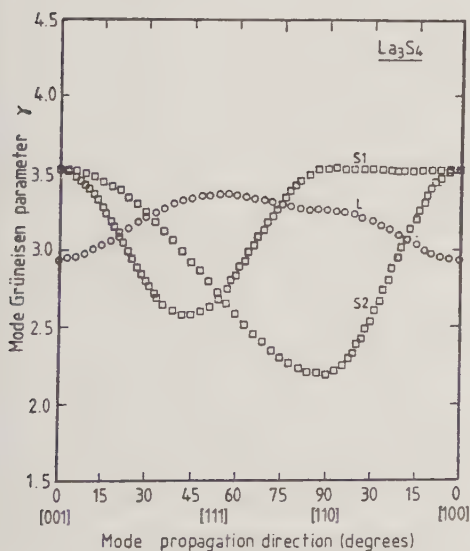


Abb. 6.19 Richtungsabhängigkeit des Mode Grüneisenparameter γ

a) für La_3S_4 und b) für Ce_3S_4

Abb. 6.19 zeigt die Meßergebnisse für La_3S_4 (a) und Ce_3S_4 (b).

Die Mode Grüneisenparameter γ sind alle für die gemessenen Substanzen in allen Kristallrichtungen positiv, was das normale Verhalten ist.

Das nichtlineare Verhalten der gemessenen Kristalle ist in diesem Zusammenhang normal.

Die Änderung der Schallgeschwindigkeit unter hydrostatischem Druck erfolgt bei La_3S_4 und Ce_3S_4 in der normalen Weise wie bei anderen Substanzen auch und bringt in diesen Zusammenhang keine weiteren Erkenntnisse.

gemessene Größe	La_3S_4	Ce_3S_4
Hydrostatische Druckableitung		
$\partial C_{11}/\partial P$	9.0	12.1
$\partial C_{12}/\partial P$	5.7	4
$\partial C_{44}/\partial P$	3.1	2.1
$\partial C'/\partial P$	1.6	4.0
$\partial B/\partial P$	6.8	6.7
Kombinationen der elastischen Konstanten dritter Ordnung		
C_{ijk} (GPa)		
$C_{111} + 2 C_{112}$	-2320	-3030
$C_{144} + 2 C_{166}$	-930	-730
$C_{123} + 2 C_{112}$	-1080	-730
Kompressionsverhältnis $V(P)/V(0)$ bei 291 K		
Druck (GPa)	$V(P)/V(0)$	
1	0.9866	0.9868
2	0.9742	0.9748
3	0.9627	0.9638
4	0.9521	0.9536
5	0.9421	0.9442
6	0.9328	0.9355
7	0.9240	0.9273
8	0.9157	0.9197
9	0.9079	0.9125
10	0.9004	0.9057

Tabelle 6.2 Hydrostatische Druckableitungen,
Kombinationen der elastischen Konstanten dritter Ordnung,
Kompressionsverhältnis $V(P)/V(0)$ für La_3S_4 und Ce_3S_4

6.7 Diskussion

Es wurden Messungen der elastischen Konstanten an verschiedenen Seltenerd-Verbindungen durchgeführt. Darunter waren Verbindungen, die einen strukturellen und supraleitenden Phasenübergang, solche, die einen strukturellen und magnetischen Phasenübergang und solche, die nur einen magnetischen Phasenübergang aufweisen.

Die Übergangstemperatur der strukturellen Umwandlung erwies sich bei allen untersuchten Proben als stark von der Stöchiometrie abhängig, wie es bereits von Westerholt /10/ an La_3S_4 gefunden wurde.

Bei allen Proben hatte die elastische Konstante C_{44} ein normales Verhalten, wie es aufgrund von (4.15) erwartet wird, wenn das Leitungsband zu der irreduziblen Darstellung E_g gehört. Die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ zeigte in allen Substanzen mit fallender Temperatur eine stark anomale Abnahme, sie geht aber nicht bis zu dem Wert Null herab, wie es z.B. an Nb_3Sn von Lüthi /45/ beobachtet wurde. Die Abnahme der elastischen Konstanten C' ist am stärksten in der stöchiometrischen Verbindung La_3S_4 , wo der Phasenübergang innerhalb eines vergleichsweise kleinen Temperaturintervalls stattfindet. Bei unstöchiometrischen Verbindungen ist der Phasenübergang über ein größeres Temperaturintervall verbreitert.

Die Seltenerd-Chalkogenide, bei denen durch Röntgenuntersuchungen ein struktureller Phasenübergang gefunden wurde, zeigen bei der elastischen Konstanten C' ein besonders starkes Weichwerden, und zwar auch dann, wenn sie nicht stöchiometrisch sind.

Dieses ist z.B. bei $\text{La}_{3-x}(\text{ })_x\text{S}_4$ zu sehen, bei der die Abnahme von C' ebenfalls fast 70%, wie bei La_3S_4 beträgt. Allerdings ist dabei das Temperaturintervall, auf das sich diese Angabe bezieht, wesentlich größer, da der Phasenübergang bei einer tieferen Temperatur auftritt.

Ce_3S_4 und Nd_3Se_4 haben keine so starke Abnahme von C' . Sie beträgt von Raumtemperatur bis zum magnetischen Phasenübergang gemessen, nur etwa 39%, also deutlich weniger als bei den anderen Seltenerd-Chalcogeniden.

C_{11} zeigt bei allen untersuchten Proben, ebenfalls anomales Verhalten, was auch zu erwartet ist, da sich C_{11} als Linearkombination der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten C_A und C_E darstellen läßt.

Da C_A nur schwach temperaturabhängig ist, während C_E ein stark anomales Verhalten hat, muß auch C_{11} renormieren.

Das beobachtete Verhalten von C' und C_{44} bestätigt also die Voraussetzungen, die bei Herleitung von (4.27) gemacht wurden, nämlich daß das Leitungsband E_g Symmetrie besitzt und die Fermienergie in einem Gebiet mit großer und stark variierender Zustandsdichte liegt.

Ein nach /47/ zu erwartender Einfluß des supraleitenden Phasenübergangs auf die elastischen Konstanten und die Dämpfung von La_3S_4 und La_3Se_4 konnte nicht beobachtet werden.

Die Verbindungen mit dem magnetischen Phasenübergang zeigen ebenfalls starke akustische Anomalien, obwohl sie keinen strukturellen Phasenübergang durchlaufen. Bei allen untersuchten Verbindungen, sowohl solche mit als auch ohne strukturellen Phasenübergang, zeigt die elastische Konstante C' ein anomales Verhalten. Das legt den Schluß nahe, daß die Renormierung von C' ein reiner Bandstruktureffekt ist und nicht, wie bei Lüthi /45/ beschrieben, durch den strukturellen Phasenübergang getrieben wird.

Ein Vergleich der stöchiometrischen und unstöchiometrischen Kristalle La_3S_4 und $La_{3-x}()_xS_4$ zeigte, daß die Zustandsdichte an der Fermikante von der Kationenkonzentration abhängt.

7 Meßergebnisse der magnetfeldabhängigen Messungen

Die bisher vorgestellten Messungen sind alle ohne ein von außen angelegtes Magnetfeld durchgeführt worden. Während La_3S_4 noch kein Elektron im 4f Orbital hat, besitzen die Systeme Ce_3S_4 , Pr_3S_4 , Pr_3Se_4 und Nd_3Se_4 dort bis zu drei Elektronen und ordnen, wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist, alle bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch. Bei Messungen an diesen Substanzen mit von außen angelegtem Magnetfeld treten Effekte auf, welche die elastischen Konstanten beeinflussen.

Die elastischen Konstanten ändern sich stark, wenn ein Magnetfeld unterhalb von T_{mag} angelegt wird. Oberhalb von T_{mag} ist nur eine kleine Veränderung feststellbar, die aber größer wird, je dichter die Temperatur an T_{mag} herankommt.

Auch von anderen Autoren wurden schon elastische Konstanten magnetfeldabhängig gemessen. Lüthi et al. /78/ maß die magnetfeldabhängige Schallgeschwindigkeit von TmCd , Alers et al. /79/ von Ni -Einkristallen. In Pr wurden magnetoelastische Effekte von Palmer et al. /80/ und in Gadolinium von Long et al. /81/ untersucht. Weitere Untersuchungen an anderen Stoffen sind in den Literaturstellen /58-62,82-93/ beschrieben.

In dieser Arbeit wurden die magnetfeldabhängigen Messungen der elastischen Konstanten an Ce_3S_4 und Nd_3Se_4 sowohl oberhalb als auch unterhalb von T_{mag} durchgeführt. Die Meßergebnisse von Ce_3S_4 sind in Kap. 7.1 ($T < T_{\text{mag}}$) und Kap. 7.2 ($T > T_{\text{mag}}$) dargestellt, während die Messungen von Nd_3Se_4 in Kap. 7.4 ($T < T_{\text{mag}}$) und 7.5 ($T > T_{\text{mag}}$) gezeigt werden.

7.1 Meßergebnisse von Ce_3S_4 für $T < T_{\text{mag}}$

7.1.1 Messungen von C_{11}

In Abb. 7.1 ist für Ce_3S_4 die Messung der elastischen Konstanten C_{11} bei einer konstanten Temperatur von 4.2 K in Abhängigkeit vom außen angelegten Magnetfeld B dargestellt. Die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle und die Richtung des angelegten Magnetfeldes sind parallel zur [001] Kristallrichtung. Es ist zu sehen, daß die

elastische Konstante C_{11} mit steigendem Feld zunächst steil ansteigt (ca. 2 GPa/T), und bei höheren Feldern ein Sättigungsverhalten aufweist. Die elastische Konstante C_{11} steigt bei der Feldvariation von 0 T bis 4 T von 104 GPa auf 107.8 GPa. Dieses entspricht einer Änderung von etwa 3.7%. Wird das Magnetfeld von hohen Werten kommend wieder vermindert, so fällt die elastische Konstante wieder. Die Werte, die beim Vermindern der Magnetfeldstärke aufgenommen wurden, liegen genau auf der Kurve, die beim Erhöhen gemessen wurden. Es ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Hysterese feststellbar, weswegen auf ein Umpolen des Feldes verzichtet wurde. Da die Proben temperatur bei höheren oder tieferen Temperaturen als 4.2 K nur sehr schwer zu stabilisieren ist, wurde auf eine Variation des Magnetfeldes bei anderen Temperaturen als 4.2 K verzichtet. Statt dessen wurden temperaturabhängige Messungen mit konstant gehaltenem Magnetfeld durchgeführt, die in Abb. 7.2 dargestellt sind.

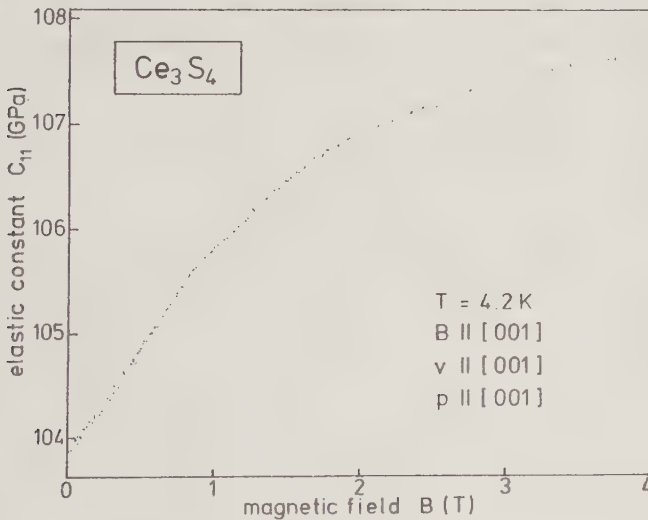


Abb. 7.1 Elastische Konstante C_{11} für Ce_3S_4 bei 4.2 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld

In Abb. 7.2 sind die Meßergebnisse für Magnetfelder zwischen 0 T und 3.8 T temperaturabhängig dargestellt.

Bei der Messung wurde die Temperatur jeweils von etwa 30 K bis zu 1.5 K variiert, also von oberhalb nach unterhalb T_{mag} .

In Abb. 7.2 ist die Messung ohne Magnetfeld ganz unten dargestellt. Die elastische Konstante C_{11} fällt mit Annäherung von oben an T_{mag} zuerst langsam und unterhalb von etwa 7 K schneller ab. Wird an beide Kurvenstücke (oberhalb 8 K und unterhalb 7 K) je eine Tangente gelegt, so liegt der Schnittpunkt der Tangenten bei T_{mag} .

C_{11} durchläuft bei etwa 4.5 K ein Minimum von etwa 103.9 GPa und steigt danach mit fallender Temperatur wieder an. Dieses Verhalten ist auch bei der Messung mit $B = 0.25$ T zu beobachten, allerdings liegt das Minimum hier bei 104.4 GPa und ist zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Bei der Messung mit $B = 0.5$ T ist eine Änderung des Verhaltens zu sehen. Die elastische Konstante wird zunächst um T_{mag} etwas größer und nimmt danach wieder ab. Auch das Minimum ist nicht mehr da.

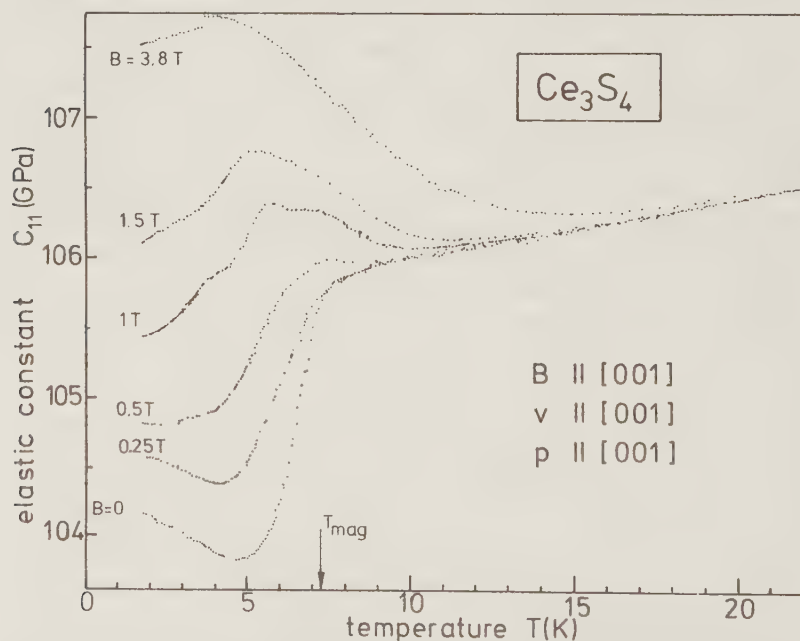


Abb. 7.2 Elastische Konstante C_{11} für Ce_3S_4 bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den Feldern über 0.5 T zeigt sich dieses Verhalten noch deutlicher. Hier ist der Anstieg wesentlich größer und findet auch schon bei Temperaturen viel höher als T_{mag} statt. Die elastische Konstante C_{11} zeigt bei der Messung mit $B = 3.8$ T bereits bei 20 K ($\approx 2.8 T_{\text{mag}}$) einen deutlichen Anstieg. C_{11} steigt mit fallender Temperatur stark an, bis bei etwa 4 K ein Maximum auftritt. Danach nimmt C_{11} wieder ab. Der Sprung bei 3.8 K ist darauf zurückzuführen, daß durch die starken magnetischen Kräfte sich der ferromagnetische Kristall in der Probenhalterung um etwa 1-2 Grad gedreht hat, was einer Änderung der Magnetfeldrichtung bezüglich der [001] Kristallrichtung bewirkt. Dadurch ändert sich die elastische Konstante C_{11} .

Allen Messungen gemeinsam ist aber der Abfall von C_{11} unterhalb T_{mag} . Die Messung mit einem Feld von 1 T wurde zuerst mit fallender Temperatur ($dT/dt < 0$) und danach mit steigender Temperatur ($dT/dt > 0$) aufgenommen, die Meßwerte liegen alle auf einer Kurve, es ist keine Hysterese feststellbar.

Zwischen den Messungen (Abb. 7.1 und Abb. 7.2) besteht ein grundsätzlicher Unterschied. Bei der Messung in Abb. 7.1 wurde die elastische Konstante von oberhalb T_{mag} ohne angelegtes Magnetfeld auf $T = 4.2$ K abgekühlt und dann erst das Magnetfeld eingeschaltet. Bei der Messung in Abb. 7.2 war das Magnetfeld bereits oberhalb von T_{mag} eingeschaltet und dann wurde die Temperatur mit angelegtem Feld unterhalb T_{mag} abgesenkt.

Trotzdem sind beide Meßergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, wie aus Abb. 7.2 bei $T = 4.2$ K zu entnehmen ist.

7.1.2 Messungen von $C' = (C_{11} - C_{12})/2$

Die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ wurde ebenfalls in den beiden Meßarten wie C_{11} gemessen. Abb. 7.3 zeigt die elastische Konstante C' bei einer konstanten Temperatur von 4.2 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

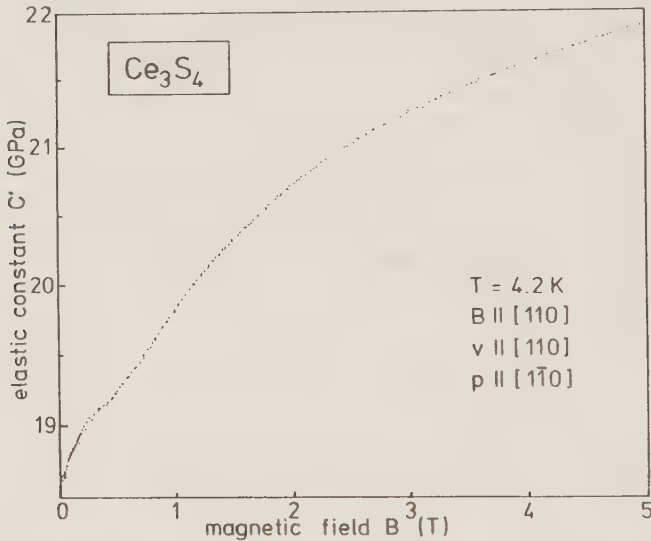


Abb. 7.3 Elastische Konstante C' für Ce_3S_4 bei 4.2 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld

Auch hier steigt die elastische Konstante C' wie C_{11} mit steigendem Magnetfeld zunächst steil an. Mit höheren Feldern wird der Anstieg geringer, es deutet sich eine Sättigung an. Bei dem maximalen Magnetfeld von $B = 5$ T, welches mit der Magnetspule erreicht werden kann, ist die Sättigung noch nicht erreicht. Eine Hysterese ist auch hier im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu beobachten. C' steigt von 18.7 GPa ohne Feld auf 21.9 GPa bei 5 T, was einer Änderung von 15.6% entspricht. Die Änderung von C' ist ca. viermal größer als die von C_{11} .

Die Messung der elastischen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ mit konstant gehaltenen äußeren Magnetfeld in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 7.4 dargestellt. Auch hier ist zu sehen, daß der Schnittpunkt der Tangenten an der Meßkurve, welche ohne Feld gemessen wurde, bei einer Temperatur von etwa T_{mag} liegt.

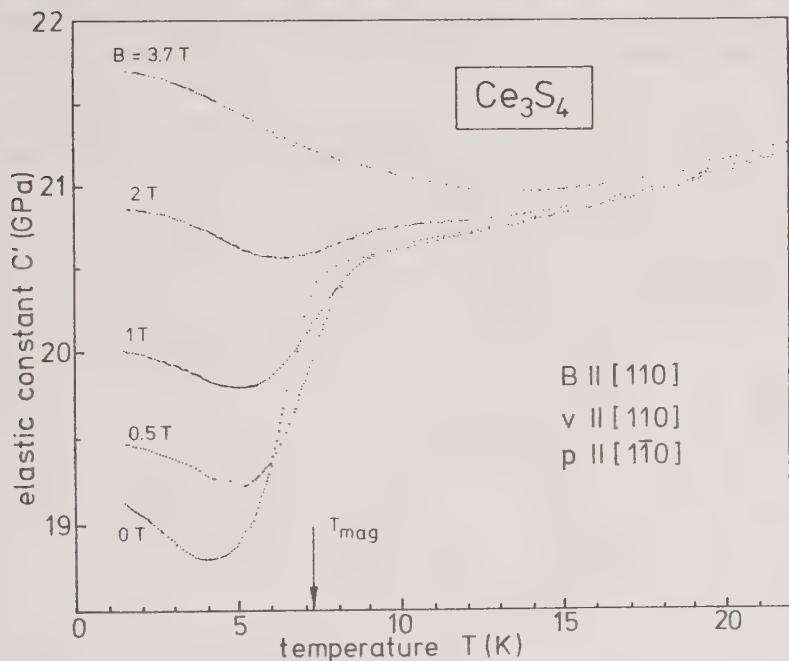


Abb. 7.4 Elastische Konstante C' für Ce_3S_4 bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur

Insgesamt sind die Messungen in Abb. 7.4 denen von C_{11} in Abb. 7.2 sehr ähnlich. Mit steigendem Magnetfeld nimmt die elastische Konstante C' zu. Bereits weit oberhalb von T_{mag} ist schon eine feldabhängige Änderung in C' zu sehen, die um so größer wird, je niedriger die Temperatur ist.

7.1.3 Messungen von C_{44} in der [001] Kristallrichtung

Der Verlauf der elastischen Konstante C_{44} ohne äußeres Magnetfeld in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bereits in Abb. 6.11 gezeigt. Die elastische Konstante fällt beim magnetischen Phasenübergang von 32,85 GPa schnell auf 32 GPa ab, was einer Änderung von 2,7% entspricht (Abb. 6.11). In Abb. 7.5 ist die Meßkurve noch einmal dargestellt, zusammen mit den Messungen, die mit äußerem Magnetfeld durchgeführt wurden.

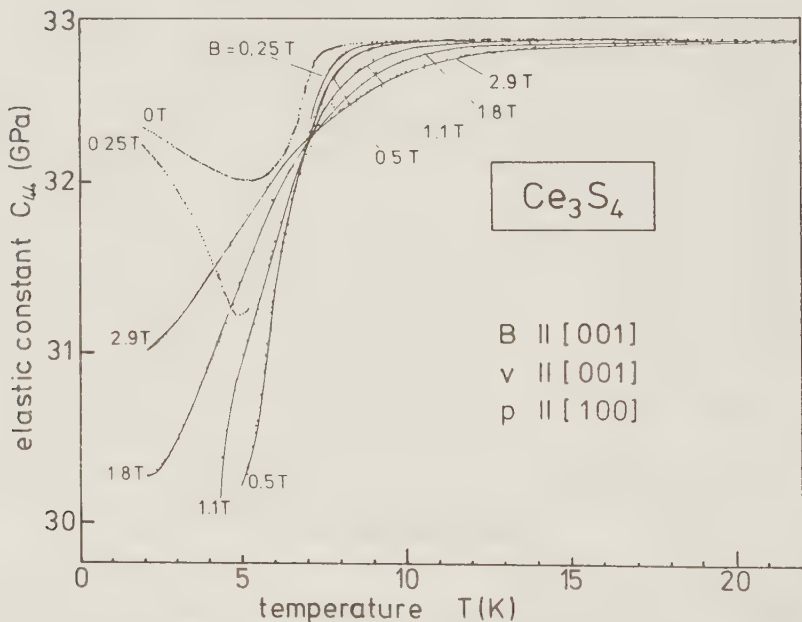


Abb. 7.5 Elastische Konstante C_{44} für Ce_3S_4 bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur

Um die Meßkurven zu den einzelnen Feldstärken deutlich voneinander unterscheiden zu können, sind in Abb. 7.5 die Meßpunkte teilweise mit durchgezogenen Linien verbunden. Verglichen mit der Meßkurve ohne Magnetfeld, ändert sich der Kurvenverlauf bei einem angelegten Magnetfeld drastisch.

Wie aus Abb. 7.5 zu entnehmen ist, nimmt die elastische Konstante bei einem angelegten Magnetfeld bereits bei einer höheren Temperatur ab als ohne äußeres Feld. Gleichzeitig ist die Abnahme viel größer als bei der feldlosen Messung, und es tritt beim Minimum eine starke Dämpfung der Ultraschallwelle auf. Diese Dämpfung ist so stark, daß es bei Magnetfeldern von 0.5 T und 1.1 T nicht gelingt, die elastische Konstante C_{44} tiefer als bis zu 4.2 K zu messen. Erst bei äußeren Feldern ab 1.8 T kann wieder bis zu 2 K gemessen werden. Gleichzeitig tritt noch eine Besonderheit auf. Die Meßkurven für die Messungen mit Magnetfeld verlaufen alle im Rahmen der Meßgenauigkeit durch einen Punkt bei 7 K. Bei Temperaturen oberhalb dieser Temperatur fällt die

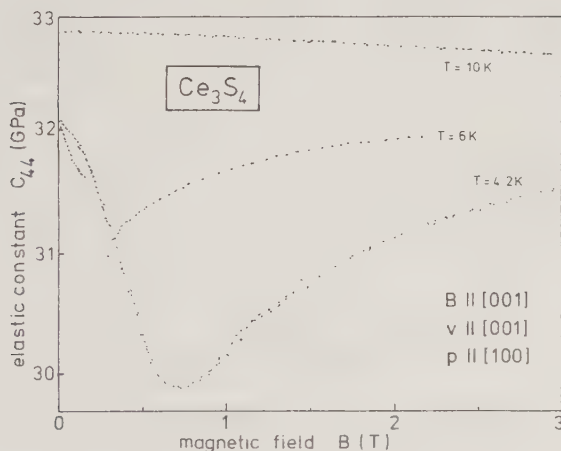


Abb. 7.6 Elastische Konstante C_{44} bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

elastische Konstante mit größerem Feld. Bei Temperaturen darunter fällt sie erst, um nach einem Minimum mit steigendem Feld wieder anzusteigen. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 7.6 deutlich gemacht.

Hier ist C_{44} bei einer konstanten Temperatur und variablen Magnetfeld dargestellt. Es ist zu sehen, daß bei $T = 4.2$ K C_{44} mit größer werdenden Magnetfeld zunächst abnimmt, bei etwa 0.7 T ein Minimum durchläuft und danach wieder ansteigt um ein Sättigungsverhalten aufzuweisen. Bei einem Magnetfeld von 3 T ist die Sättigung noch nicht

erreicht. Wenn C_{44} das Minimum durchläuft, steigt gleichzeitig die Dämpfung stark an, so daß es schwierig ist, die Ultraschallechos nicht zu verlieren und die Messung weiter durchzuführen.

Bei einer Temperatur von 6 K ($T < T_{\text{mag}}$) sieht die Meßkurve ähnlich der von 4.2 K aus. Allerdings ist hier das Minimum nach links verschoben. Auch hier ist die Dämpfung sehr groß, so daß im Minimum nicht gemessen werden konnte. Für 11 K ($T > T_{\text{mag}}$) ist die Kurvenform ganz anders. Die Änderung der elastischen Konstanten mit dem Magnetfeld ist nicht so groß wie bei 4.2 K und 6 K und fällt stetig mit steigendem Magnetfeld.

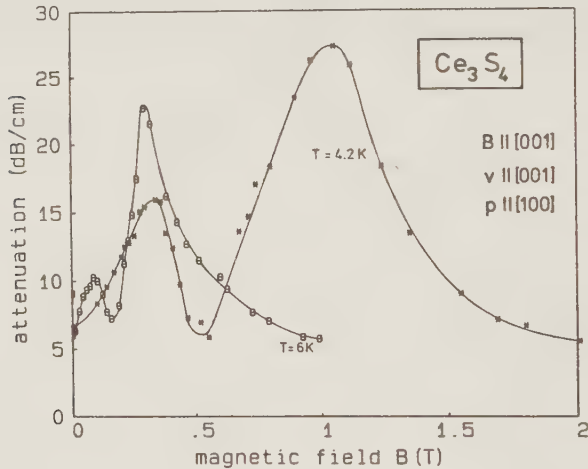


Abb. 7.7 Dämpfung der Ultraschallwelle in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 6 \text{ K}$

Abb. 7.7 zeigt die magnetfeldabhängige Dämpfung der Ultraschallwelle bei 4.2 K und 6 K. Die Dämpfung wurde für beide Temperaturen aus dem Verhältnis der ersten beiden Ultraschallechos bestimmt. Es ist für beide Temperaturen zu sehen, daß die Dämpfung mit steigendem Magnetfeld zwei Maxima und ein Minimum aufweist. Diese fallen allerdings nicht mit dem Minimum der elastischen Konstanten C_{44} in Abb. 7.6 zusammen, sondern liegen bei anderen Magnetfeldstärken.

7.1.4 Messungen von C_{44} in der [110] Kristallrichtung

Die elastische Konstante C_{44} kann in einem kubischen Kristall auch

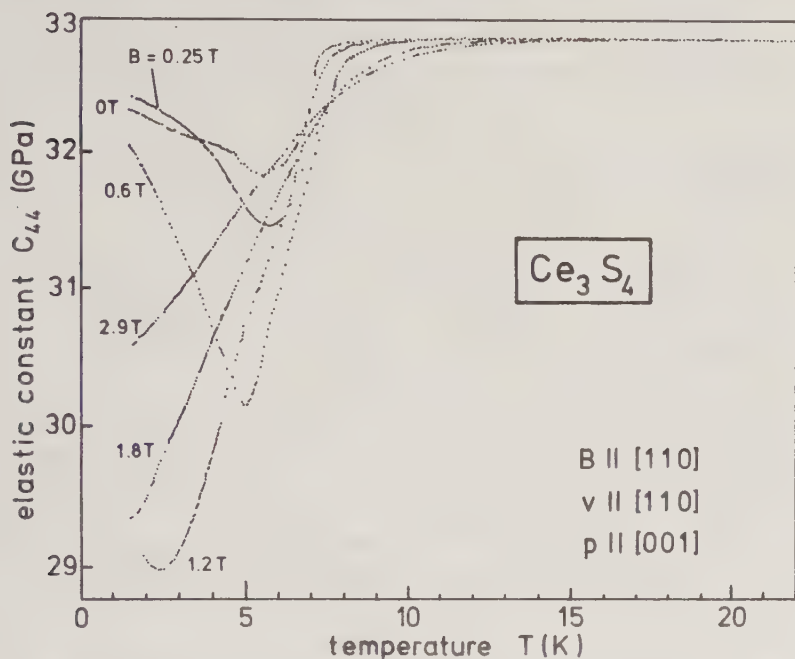


Abb. 7.8 Elastische Konstante C_{44} bei verschiedenen Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur.

gemessen werden, indem die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle in [110] Kristallrichtung, und die Teilchenauslenkung in [001] Richtung erfolgt. Bei diesen Messungen lag das Magnetfeld in der [110] Kristallrichtung, also parallel zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle. Wenn die magnetfeldabhängigen Effekte von der Richtung abhängen, in dem das Magnetfeld zu den Kristallachsen orientiert ist, so sollten sich Änderungen zu den im letzten Kapitel beschriebenen Messungen ergeben.

Abb. 7.8 zeigt die elastische Konstante C_{44} für verschiedene Feldstärken in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der Messung wurde die

Temperatur von ca. 30 K bis auf 2 K abgesenkt. Es ist zu sehen, daß die aufgenommenen Meßkurven denen aus Abb.7.5 gleichen. Die Richtung

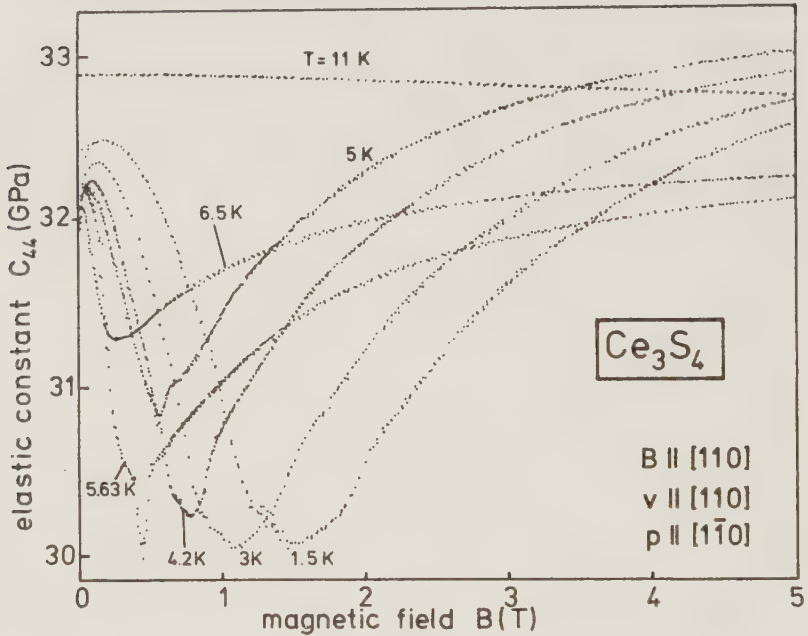


Abb. 7.9 Elastische Konstante C_{44} bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Magnetfeld

des Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen hat hier keinen meßbaren Einfluß. Es ist gleich, ob das Magnetfeld in $[001]$ oder $[110]$ Richtung liegt. Auch hier ist die Dämpfung im Minimum sehr stark, so daß manche Meßkurven nicht bis zu 2 K gemessen werden konnten.

Die Abhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 7.9 dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 7.6 ist in Abb. 7.9 ein kleines temperaturabhängiges Maximum bei Magnetfeldern kleiner 0.5 T zu erkennen.

Die elastische Konstante durchläuft bei allen Feldstärken mit steigendem Feld zuerst dieses Maximum um danach stark abzunehmen und in ein

Minimum überzugehen. Danach steigt C_{44} wieder und zeigt bei höheren Feldern wiederum ein Sättigungsverhalten. Aus den Kurvenverläufen ist zu ersehen, daß die elastische Konstante bei Temperaturen größer 5 K bereits fast in der Sättigung ist, während bei den Temperaturen 1.5 K bis 4.2 K der Kurvenverlauf noch eine deutliche Steigung besitzt. Die Messung der elastischen Konstanten war wegen der hohen Dämpfung sehr schwierig, da im Kurvenminimum oftmals ein Ultraschallecho

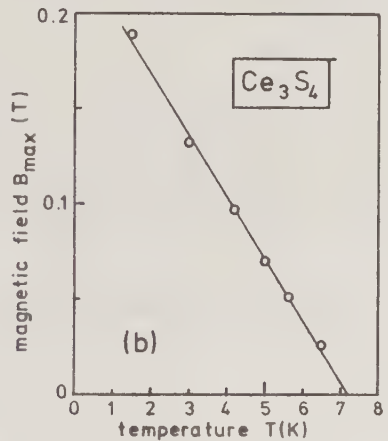
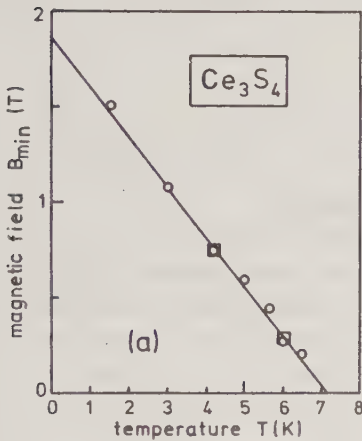


Abb. 7.10a Abhängigkeit des Magnetfeldes $B_{\min}$ für verschiedene Probentemperaturen

Abb. 7.10b Abhängigkeit des Magnetfeldes $B_{\max}$ für verschiedene Probentemperaturen

unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der Meßapparatur lag. Deshalb besteht die Möglichkeit, daß nach dem Minimum die Meßkurven um einen oder zwei Overlap nach oben oder nach unten verschoben sind.

Das Maximum und das Minimum sind mit sinkender Temperatur zu höheren Feldern hin verschoben.

Das Magnetfeld, bei dem das Minimum in C_{44} auftritt, wird mit $B_{\min}$ bezeichnet und das, bei dem das Maximum auftritt, mit $B_{\max}$. Wird nun $B_{\min}$ und $B_{\max}$ gegen die Meßtemperatur aufgetragen, so zeigt sich ein linearer Zusammenhang. In Abb. 7.10a sind die Meßpunkte $B_{\min}$ und in

Abb 7.10b $B_{\max}$ gegen die Meßtemperatur aufgetragen. Die beiden mit einem Viereck gekennzeichneten Meßpunkte sind aus der Messung von C_{44} in der [001] Kristallrichtung. Eine Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte schneidet die Abzisse bei $T = 7.2 \text{ K}$, was der magnetischen Phasenübergangstemperatur T_{mag} entspricht. Für $T = T_{\text{mag}}$ ergibt sich in beiden Fällen eine Feldstärke $B_{\max}$ und $B_{\min}$ von 0 T, was auch zu erwarten war.

Tabelle 7.1 gibt die Feldstärken $B_{\max}$ und $B_{\min}$ in Abhängigkeit der Temperatur an.

T(K)	$B_{\max}(T)$	$B_{\min}(T)$
1.5	0.186	1.50
3	0.128	1.06
4.2	0.069	0.80
5	0.050	0.62
5.63	0.064	0.44
6.5	0.026	0.26

Tabelle 7.1

Lage des Maximums und Minimums der elastischen Konstanten C_{44} in Abhängigkeit von der Temperatur

7.1.5 Dämpfung der Ultraschallechos von C_{44} bei 1.5 K in Abhängigkeit vom Magnetfeld

Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie sich die Ultraschallechos bei einer Messung verkleinern und verändern, wurde bei einer magnetfeldabhängigen Messung eine Fotoserie gemacht.

Die Fotos wurden direkt vom Oszilloskop aufgenommen und zeigen die Ultraschallechos der magnetfeldabhängigen Messung in Abb 7.9 von Ce_3S_4 bei einer konstanten Temperatur von 1.5 K.

Foto 1 zeigt die Ultraschallechos zu Beginn der Messung. Die Temperatur beträgt 1.5 K und das Magnetfeld ist noch ausgeschaltet. Das Oszilloskop ist auf $2\mu\text{s}/\text{div}$ und $200\text{mV}/\text{div}$ geschaltet. Es sind nur die ersten beiden Echos zu erkennen.

Bei einem Magnetfeld von 0.67 T in Foto 2 sind die Echos bereits kleiner geworden.

In Foto 3 bei 0.99 T ist nur noch das erste Echo zu sehen, während das zweite durch die starke Dämpfung nicht mehr zu sehen ist.

Bei 1.34 T in Foto 4 wurde die Empfindlichkeit des Oszilloskops auf 100mV/div geschaltet. Auch hier ist nur noch das erste Echo zu erkennen.

In Foto 5 mit einem Magnetfeld von 1.71 T ist die Dämpfung nicht mehr so stark, das zweite und das dritte Echo sind bereits zu sehen, haben aber ein schlechtes Signal-Rauschverhältnis.

Foto 6 zeigt die Ultraschallechos bei 2.54 T. Hier ist wieder ein ganzer Echozug zu sehen. Im Gegensatz zu Foto 1 ist auch das dritte und vierte Echo zu erkennen, die Dämpfung hat wieder etwas abgenommen.

Foto 7 zeigt die Echos bei einem Magnetfeld von 5 T. Die Empfindlichkeit des Oszilloskops ist wieder auf 200mV/div zurückgeschaltet worden. Das erste Echo ist wieder so groß, wie es bei Beginn der Messung war.

Foto 8 zeigt die Ultraschallechos, nachdem das Magnetfeld wieder ausgeschaltet und die Temperatur auf 4.18 K angehoben wurde. Das erste Ultraschallecho ist etwas kleiner geworden, während das zweite und dritte Echo viel stärker gedämpft sind.

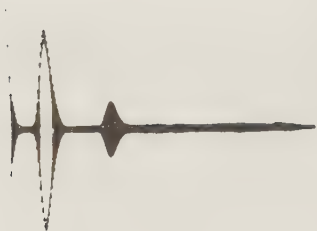


Foto 1 $B = 0$, $T = 1.5$ K
200 mV/div, 2 μ s/div



Foto 2 $B = 0.67$ T



Foto 3 $B = 0.99$ T



Foto 4 $B = 1.34$ T, 100 mV/div



Foto 5 $B = 1.71$ T, 100 mV/div

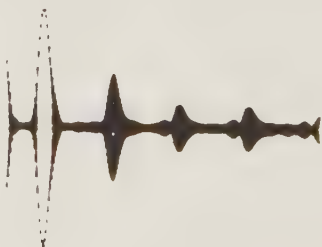


Foto 6 $B = 2.45$ T, 100 mV/div

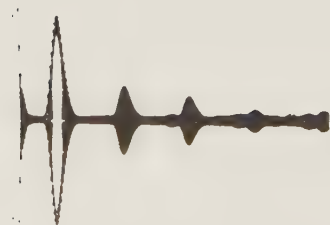


Foto 7 $B = 5$ T, 200 mV/div



Foto 8 $B = 0$, $T = 4.18$ K

7.1.6 Dämpfung der Ultraschallechos von C_{44} zwischen 23 K und 1.47 K

Die Fotos 9-14 zeigen Ultraschallechos für die temperaturabhängige Messung von C_{44} . Die Probentemperatur wurde von 23 K bis auf 1.47 K abgesenkt. Die Messung erfolgte ohne äußeres Magnetfeld.

Foto 9 zeigt die Echos zu Beginn der Messung bei einer Temperatur von 32 K. Das Oszilloskop war auf 200mV/div und 2 μ s/div eingestellt.

Es ist ein Echozug von fünf Echos zu sehen, die exponentiell abfallen.

Foto 10 zeigt die Echos bei 8.2 K. Die Dämpfung ist etwas größer geworden, das zweite und dritte Echo sind kleiner geworden.

Bei 6.88 K in Foto 11 ist die Empfindlichkeit am Oszilloskop auf 50mV/div eingestellt. Das dritte bzw. vierte Echo hat nur noch ein sehr schlechtes Signal-Rauschverhältnis.

In Foto 12 bei 6.54 K ist die Dämpfung noch größer geworden.

In Foto 13 bei 5.94 K ist nur noch das erste und zweite Echo zu sehen.

Foto 14 wurde bei einer Temperatur von 4.24 K aufgenommen und zeigt, daß die Dämpfung wieder abgenommen hat. Das zweite und die folgenden Echos erscheinen wieder.

Auf Foto 15 bei 1.47 K sind wieder drei Echos zu erkennen, allerdings nicht mit der gleichen Amplitude wie zu Beginn der Messung.



Foto 9 $B = 0$, $T = 23$ K
200 mV/div, 2 μ s/div



Foto 10 $T = 8.2$ K



Foto 11 $T = 6.88$ K, 50 mV/div



Foto 12 $T = 6.54$ K, 50 mV/div



Foto 13 $T = 5.94$ K, 50 mV/div

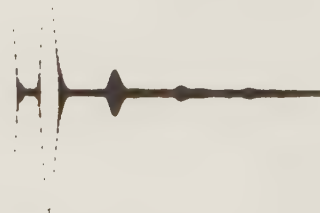


Foto 14 $T = 4.24$ K

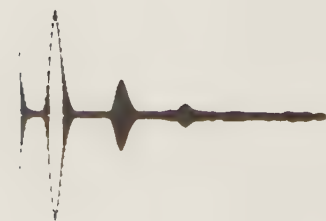


Foto 15 $T = 1.47$ K, 100 mV/div

7.2 Meßergebnisse von Ce_3S_4 für $T > T_{\text{mag}}$

An Ce_3S_4 wurde die elastische Konstante C_{44} einige Kelvin oberhalb der magnetischen Phasenübergangstemperatur magnetfeldabhängig gemessen. Die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle war das erste Mal parallel zur [001] das zweite Mal parallel zur [110] Kristallrichtung. Das Magnetfeld war jeweils parallel zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Die konstanten Meßtemperaturen betrugen 10 K bzw. 11 K. Abb. 7.11 zeigt in beiden Fällen den Verlauf der elastischen Konstanten C_{44} in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke.

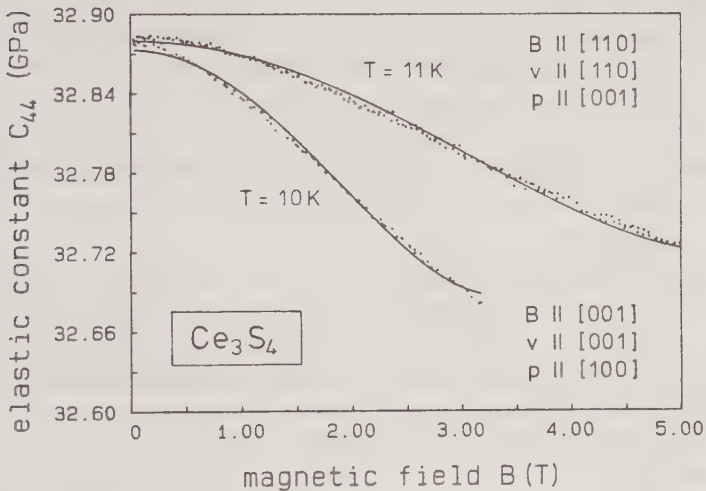


Abb. 7.11 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} für Temperaturen größer als T_{mag} . Die Fitkurve wurde mit Formel (7.9) auf Seite 141 erstellt.

Es ist zu sehen, daß die Magnetfeldabhängigkeit von C_{44} in beiden Fällen nur klein ist. Für die Messung bei $T = 10\text{ K}$ ist die Änderung von C_{44} größer als bei 11 K.

Dafür kommen zwei Ursachen in Betracht. Der erste Grund könnte darin bestehen, daß die Messung 10 K dichter an T_{mag} liegt als die bei 11 K und sich dadurch der Einfluß des magnetischen Phasenübergangs stärker bemerkbar macht. Ein zweiter Grund wäre, daß die Messungen in verschiedenen Kristallrichtungen durchgeführt wurden und der Einfluß des Magnetfeldes unterschiedlich stark ist.

Auf jeden Fall ist die Form beider Meßkurven im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Messungen wurden von $B = 0$ startend mit steigendem Magnetfeld bis zur maximalen Feldstärke und dann wieder zurück bis auf $B = 0$ durchgeführt. Eine Hysterese war nicht zu beobachten.

Anfangs hat die Meßkurve die Form einer nach unten geöffneten Parabel. Bei höheren Magnetfeldstärken weicht sie von der Parabelform ab. Diese Abweichung beginnt bei der Meßkurve bei $T = 10$ K früher.

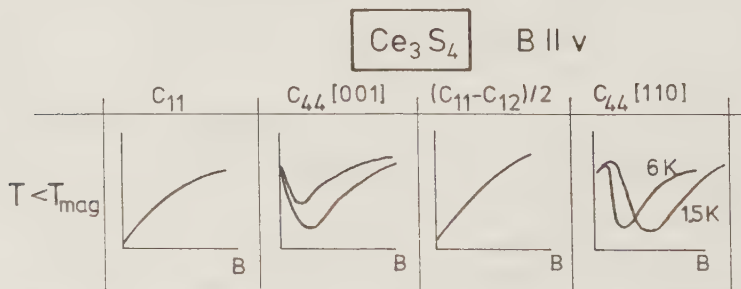
Da bei Nd_3Se_4 (Kap. 7.5.2) ein ähnliches Verhalten festgestellt wurde, ist die stärkere Abweichung wahrscheinlich auf die kleinere Meßtemperatur zurückzuführen.

Die Fitkurve (durchgezogenen Linie), welche durch die Meßpunkte gezeichnet wurde, ist in Abschnitt 7.5.2 zusammen mit den Messungen an Nd_3Se_4 erklärt.

7.3 Diskussion der Meßergebnisse von Ce_3S_4 ($T < T_{\text{mag}}$)

Das Verhalten der elastischen Konstanten in einem externen Magnetfeld soll nun unter Zugrundelegung von den verschiedenen in Kap. 4.2 vorgestellten Theorien diskutiert werden.

Dazu erst noch eine kleine schematische Zusammenstellung der durchgeführten Messungen.



Schematische Zusammenfassung der durchgeführten magnetfeldabhängigen Messungen von Ce_3S_4

a) Zusammenhang mit der magnetisch gemessenen Hysteresekurve

Die einzigen mir bekannten Messungen der magnetischen Hysteresekurve von Ce_3S_4 wurden von Westerholt bei 4.2 K an pulverförmigem Ce_3S_4 durchgeführt /94/.

Die gefundenen charakteristischen Merkmale der Hysteresekurve sind eine kleine Koerzitivfeldstärke ($\approx 10^{-2}$ T) und eine große Permeabilität. Weiterhin fand er, daß bei einem äußerem Magnetfeld von 0.3 T die Magnetisierung bereits ca. 80% des Sättigungswertes erreicht. Danach steigt sie nur noch langsam an. Auch bei einem Feld von 1 T ist die Sättigung noch nicht erreicht.

Werden die Messungen in Abb. 7.1 und 7.3 auf dieses Verhalten hin untersucht, so kann keine Übereinstimmung festgestellt werden.

Sättigung der elastischen Konstanten C_{11} tritt erst bei einer Feldstärke von ca. 5.5 T auf (durch Extrapolation ermittelt).

Bei einem Feld von 0.3 T ist der Sättigungswert der elastischen Konstanten C_{11} noch lange nicht erreicht.

Die elastische Konstante C' zeigt ein ähnliches Verhalten. Hier ergibt eine Extrapolation eine Sättigung erst bei einer Feldstärke von $B \approx 8$ T.

Daraus ist zu schließen, daß die gemessene Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten nicht mit der gemessenen Hysteresekurve von Ce_3S_4 korreliert.

Die magnetfeldabhängige Änderung der elastischen Konstanten kann nicht mit der magnetischen Hysteresekurve erklärt werden.

b) Magnetostriktion

Magnetostriktion würde bei steigender Magnetisierung des Materials eine Längenänderung Δl bewirken. Eine Längenänderung Δl führt zu einer relativen Änderung $\Delta C/C = 2 \Delta l/l$ der elastischen Konstanten. Die elastische Konstante C_{11} (Abb. 7.1) und C_{44} (Abb. 7.6) sind beide in der gleichen Kristallrichtung gemessen worden, auch die Magnetfeldrichtung ist in beiden Fällen dieselbe. Infolgedessen muß eine Längenänderung Δl der Probe bei beiden elastischen Konstanten eine Änderung in der gleichen Richtung ergeben. Abb. 7.1 und Abb. 7.6 zeigen jedoch ein

völlig unterschiedliches Verhalten. Daraus folgt, daß das Verhalten nicht allein mit Magnetostriktion erklärt werden kann.

c) Kopplung mit Spinwellen

Nach den Theorien von LeCraw, Auld, Simon und Cullen, welche in Kapitel 4 erläutert wurden, werden durch eine elastische Welle, die einen magnetisch geordneten Kristall durchläuft, in bestimmten Fällen Spinwellen angeregt.

Dadurch ändert sich die elastische Konstante, falls eine Kopplung möglich ist.

Bei der Messung von C_{11} ist die Teilchenauslenkung der Ultraschallwelle parallel zur Magnetfeldrichtung. In diesem Fall koppelt die elastische Welle nicht an die Spinwelle. Durch diesen Mechanismus kann die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{11} in Abb 7.1 somit nicht erklärt werden.

Nach Simon /57/ erlaubt aber die Geometrie von Magnetfeld und Teilchenauslenkung bei den Messungen von C' und C_{44} eine Kopplung von Spin- und elastischen Wellen.

Da aber die Kurvenformen von C_{11} (Abb. 7.1) und C' (Abb. 7.3) sehr ähnlich sind, ist es unwahrscheinlich, daß die Änderung von C' auf Kopplung mit Spinwellen zurückzuführen ist.

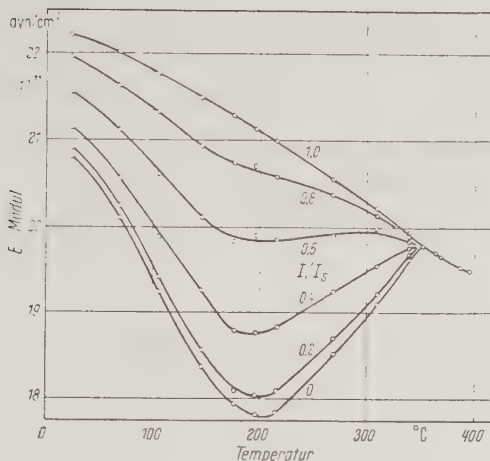
d) ΔE -Effekt

Die Messungen der elastischen Konstanten C_{11} (Abb. 7.2) und C' (Abb. 7.4), bei denen bei konstantem Magnetfeld B die Temperatur variiert wurde, erinnert im Kurvenverlauf stark an den ΔE -Effekt, der ja immer dann auftritt, wenn sich ein Material im magnetisch ungesättigten Zustand befindet.

Wie schon in Kap. 4.2 erläutert, bewirkt ein äußerer Zug oder Druck eine Änderung der Magnetisierung, die zusätzlich zur elastisch bedingten Längenänderung, eine durch Magnetostriktion bewirkt.

Nach Formel (4.63) führt dieses zu einer Reduktion der elastischen Konstanten.

Messungen von Siegel und Quimby /70/ an polykristallinem Nickel zeigen



Messung von Siegel und Quimby

I/I_s gibt den Magnetisierungsgrad der Probe an

dieses Verhalten deutlich. Die von ihnen erhaltenen Meßkurven ähneln der von Abb. 7.2 und 7.4 stark. Auch die Größenordnung der Änderungen von C_{11} und C' sind mit den von ihnen erhaltenen Änderungen vergleichbar.

Es existiert aber ein Unterschied. Nach der Theorie des ΔE -Effekts ist der Elastizitätsmodul im demagnetisierten Zustand ($T < T_{\text{mag}}$) immer kleiner als im gesättigten Zustand. Wird die Feldstärke im gesättigten Zustand noch weiter erhöht, ändert sich die elastische Konstante nicht mehr.

Dieses Verhalten steht nicht im Einklang mit den Messungen von C_{11} und C' . Dort sind auch bei hohen Magnetfeldern noch Änderungen der elastischen Konstanten zu sehen.

Offenbar beeinflusst nicht nur der ΔE -Effekt, sondern noch ein weiterer Effekt der Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten.

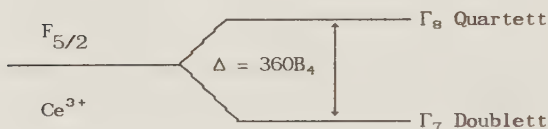
Deshalb wird noch der Einfluß des Kristallfelds auf die elastische Konstante untersucht.

e) Einfluß des Kristallfelds

Ein nicht zu vernachlässigender Punkt in der Diskussion ist der Einfluß des Kristallfeldes auf die elastischen Konstanten.

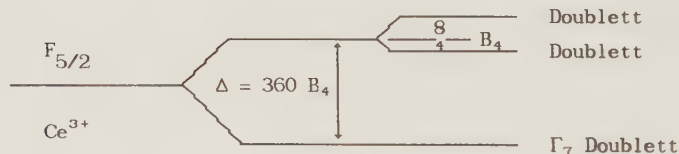
Schumacher et al. /95/ berechnete die Aufspaltung des Grundzustands vom Ce^{3+} Ion im Kristallfeld.

Unter der Annahme, daß sich das Ce^{3+} Ion in einer kubischen Umgebung befindet, kam Schumacher zu einer Aufspaltung des $J = 5/2$ Grundzustands in ein Γ_7 Doublett und in ein Γ_8 Quartett, die jeweils entartet sind.



Westerholt /94/ berücksichtigte, daß sich das Ce^{3+} Ion in der Thoriumphosphidstruktur nicht in einer kubischen Umgebung befindet, sondern von 8 Se^{2-} Atomen umgeben ist.

Das Γ_8 Quartett spaltet dadurch in zwei Doubletts auf, wie es unten dargestellt ist, während das Γ_7 Doublett nur etwas verschoben wird.



Für die Kristallfeldaufspaltung Δ erhielt er durch Rechnung für Ce_2S_3 $\Delta = 250$ K, während Messungen $\Delta = 650$ K ergaben. Unter der von Westerholt gemachten Annahme, daß die Werte auch für die stöchiometrische Ce_3S_4 Verbindung gelten, kann dann geschlossen werden, daß bei niedrigen Meßtemperaturen nur das untere Niveau besetzt ist.

Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes wird die Entartung des Γ_7 Doub-

letts aufgehoben und man erhält als Eigenwert:

$$E_{1,2} = -240 B_4 \pm 0.8333 \mu_B \cdot g \cdot B - 0.7407 (\mu_B \cdot g \cdot B)^2 / (12 B_4)$$

mit B als äußerem Magnetfeld, μ_B als Bohrsches Magneton und g als Landefaktor.

Nach Lüthi /96/ sind die elastischen Konstanten aber von der Kristallfeldaufspaltung abhängig, was so zu einer Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten führt.

Die vorangegangene Diskussion macht deutlich, daß die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten mit keiner der besprochenen Theorien alleine erklärt werden kann. Nur eine Kombination der einzelnen Beiträge, kann den Kurvenverlauf erklären.

Dies soll nun bei der elastischen Konstanten C_{44} diskutiert werden.

Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44}

Die elastische Konstante C_{44} zeigt ein völlig unterschiedliches Verhalten. Sie steigt mit größer werdender Feldstärke zunächst an, fällt danach wieder ab, um nach Durchlaufen eines Minimums wieder anzusteigen (Abb. 7.6 und 7.9).

Je nach Meßtemperatur wird die Sättigung bei etwa 5 T erreicht ($T = 6.5$ K) oder erst bei viel höheren Feldstärken ($T < 5$ K).

Wird einmal von dem ersten kleinen Maximum abgesehen, dann sieht es so aus, als ob bei C_{44} zwei verschiedene Prozesse eine Rolle spielen,

- sowohl ein Vorgang, der mit steigender Feldstärke zur Abnahme der elastischen Konstanten C_{44} führt,
- als auch ein Vorgang, der zu einer Zunahme führt.

Bei einer bestimmten temperaturabhängigen Magnetfeldstärke ist dann ein Gleichgewicht erreicht, was zu einem Minimum von C_{44} führt.

Ein Vergleich der Meßkurven von C_{11} (Abb. 7.1), C' (Abb. 7.3) und C_{44} (Abb. 7.6 und 7.9) zeigt die Ähnlichkeit der Kurvenform für Feldstärken von $B > B_{\min}$.

Daraus läßt sich auf den gleichen Mechanismus für $B > B_{\min}$ schließen.

Mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von C_{44}

Die Formeln (4.59) bis (4.69) zur Herleitung des ΔE -Effekts sind alle für den Elastizitätsmodul $E = \sigma_{11}/\epsilon_{11}$ hergeleitet worden, der in elastisch isotropen Kristallen gilt.

Zur Messung von E sind also nur Kenntnisse über die elastische Verzerrung ϵ_{11} und die Spannung σ_{11} notwendig, welche auch bei polykristallinen Kristallen durch einen Zugversuch ermittelt werden können.

Mit der Ultraschall Puls-Echo Methode werden dagegen die elastischen Konstanten C_{11} , C_{44} und C' der anisotropen Kristalle gemessen. Der Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul ist durch

$$E = \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}{(C_{11}+C_{12})} \quad (7.0)$$

gegeben.

Die Formeln (4.59) bis (4.69) sind also nicht direkt auf die elastischen Konstanten C_{11} , C' und C_{44} zu übertragen.

Insbesondere ist die zur Messung von C_{44} notwendige elastische Verzerrung $\epsilon_T = (\epsilon_{12}, \epsilon_{23}, \epsilon_{13})$ in (7.0) nicht enthalten.

Da nach Cullity /63/ bereits die Wirkung einer Zugspannung auf die Domänenkonfiguration eines Kristalls von der einer Druckspannung verschieden ist, muß auch die symmetrieadaptierte Verzerrung ϵ_T eine unterschiedliche Wirkung auf die Domänenkonfiguration als z.B. eine Zugspannung haben.

Basierend auf der vorgestellten Theorie kann das Verhalten von C_{11} , C' und C_{44} in sich konsistent erklärt werden.

Die Meßkurven in Abb. 7.1 und 7.6 sind beide aus zwei verschiedenen Kurvenstücken zusammengesetzt. Bei allen Meßkurven wird der erste Kurventeil durch den ΔE -Effekt erklärt. Durch die zur Messung der elastischen Konstanten durch den Kristall wandernde Ultraschallwelle wird der Kristall lokal verzerrt. Diese Verzerrung hat Einfluß auf die Magnetisierung, was beim demagnetisierten Kristall zur Verminderung der elastischen Konstanten C_{11} und C' gegenüber dem Sättigungswert führt. Durch Felderhöhung steigt dann die elastische Konstante bis zum Sättigungswert an.

Der zur Messung von C_{44} an die Probe gelegte trigonale Strain ϵ_T wirkt auf andere Weise auf die Magnetisierung des Kristalls, was mit steigendem Magnetfeld zur Verminderung der elastischen Konstante C_{44} führt.

Zusätzlich gibt es einen zweiten Beitrag, der die elastischen Konstanten mit steigendem Magnetfeld erhöht.

Bei C_{11} und C' erfolgt dieses additiv. Mit steigender Magnetfeldstärke erhöht sich die elastische Konstante durch den ΔE -Effekt und durch den zweiten Beitrag auch. Die beiden Anteile lassen sich nicht voneinander trennen.

Dagegen erfolgt bei C_{44} eine Subtraktion der beiden Anteile, die eine unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeit aufweisen. Bei der Feldstärke $B_{\min}$ sind beide Beiträge gleich.

Der erste Kurventeil wird also bei C_{11} , C' und C_{44} durch Domäneneffekte verursacht.

Der zweite Beitrag ist nach dem oben gesagten dann wahrscheinlich eine Folge der Kristallfeldaufspaltung.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die magnetfeldabhängigen Änderungen der elastischen Konstanten bei Ce_3S_4 unterhalb von T_{mag} durch mehrere unterschiedliche Beiträge verursacht wird.

Ein magnetoelastischer Beitrag beeinflusst durch Domänenrotation die elastischen Konstanten. Bei C_{44} führt dieses über den ΔE -Effekt zu einer Verminderung und bei C_{11} und C' zu einer Erhöhung der elastischen Konstanten.

Ein zweiter Beitrag entsteht durch die Aufhebung der Entartung des Grundzustands durch ein externes Magnetfeld. Dieses führt nach Lüthi /96/ zu einer Modifizierung der elastischen Konstanten.

Der Anteil der einzelnen Beiträge läßt sich nicht aus den elastischen Konstanten herausseparieren.

7.4 Meßergebnisse an Nd_3Se_4 für $T < T_{\text{mag}}$

Nd_3Se_4 hat drei Elektronen im 4f Orbital und ordnet bei 52 K ferromagnetisch. Nd_3Se_4 ist ein hartmagnetisches Material und zeigt deshalb eine nahezu rechteckige Hysteresekurve. Messungen an Nd_3Se_4 wurden mit und ohne äußerem Magnetfeld, oberhalb und unterhalb von T_{mag} durchgeführt. Die temperaturabhängigen Messungen ohne Magnetfeld wurden bereits in Kap. 5 gezeigt. In diesem Kapitel werden daher nur die magnetfeldabhängigen Messungen für $T < T_{\text{mag}}$ vorgestellt. Es wurden die elastischen Konstanten C_{11} , C' und C_{44} gemessen. Bei allen diesen Messungen war das Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle. Bei der Messung von C_{11} und C_L ist das Magnetfeld parallel und bei C' und C_{44} senkrecht zur Teilchenauslenkung der Ultraschallwelle.

Im Kapitel 7.4.6 werden Messungen von C' vorgestellt, bei denen das Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle liegt.

Aufgrund der großen Dämpfung war die Durchführung der Messungen z.T. sehr problematisch. Die Dämpfung bewirkte einen fehlerhaften Overlap, der bei einigen Messungen korrigiert wurde.

Von den durchgeführten Messungen wurde ein Teil bereits veröffentlicht /104,105/.

Da die Magnetostruktionskonstanten von Nd_3Se_4 nicht bekannt sind, war es nicht möglich, die Meßwerte um die magnetostriktiv bedingten Längenänderungen zu korrigieren. Wie in der Diskussion noch gezeigt wird, ist dieses Verfahren auch gerechtfertigt, da die gemessenen Effekte nicht auf Magnetostruktion zurückgeführt werden können.

In den Kapiteln 7.4.1 bis 7.4.6 werden die Meßergebnisse vorgestellt und beschrieben. Die Diskussion der Meßergebnisse wird erst in Kap. 7.4.7 vorgenommen.

7.4.1 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{11}

Abb. 7.12 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{11} von Nd_3Se_4 bei einer konstanten Temperatur von 4.2 K. Das äußere Magnetfeld B liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung der

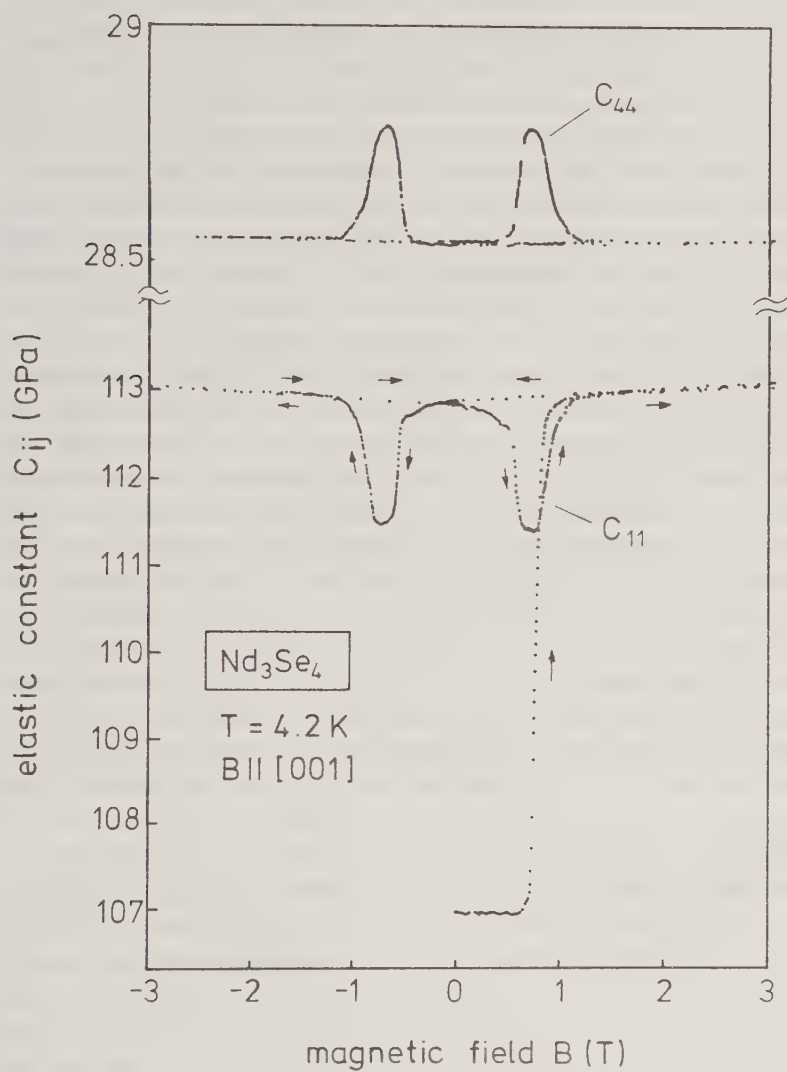


Abb. 7.12 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstante C_{11} und C_{44} bei $T = 4.2 \text{ K}$

longitudinalen Ultraschallwelle. Die Meßkurve kann in zwei Abschnitte zerlegt werden. In einen starken Anstieg der elastischen Konstanten C_{11} beim erstmaligen Einschalten des Magnetfeldes und in einen Peak, der jedesmal beim Ummagnetisieren der Probe auftritt.

Zu Beginn der Messung hat die elastische Konstante C_{11} einen Wert von 106.9 GPa. Wird das Magnetfeld eingeschaltet und langsam erhöht, bleibt die elastische Konstante C_{11} bis zu einem Feld von etwa 0.7 T konstant. Darüber steigt sie innerhalb eines kleinen Feldintervalls von 0.2 T plötzlich bis auf etwa 113 GPa an. Oberhalb von 0.9 T bis zu etwa 5 T tritt dann nur noch eine kleine positive Steigung auf. Wird das Feld wieder bis auf 0 T vermindert, so bleibt C_{11} auf dem Wert stehen, den sie bei 0.7 T hatte, ohne wieder auf 106.9 GPa zurückzufallen. Danach wurde das Magnetfeld umgepolt. Mit steigendem negativen Feld sinkt C_{11} , um bei etwa 0.75 T ein Minimum zu durchlaufen. Anschließend steigt C_{11} auf 113 GPa an und hat wieder die kleine Steigung. Beim Vermindern des Felds bis auf etwa 0 T bleibt die elastische Konstante C_{11} wieder konstant bei 113 GPa. Nach erneutem Umpolen des Feldes wird mit steigendem Feld wieder das Minimum durchlaufen. Der Kurvenverlauf der elastischen Konstanten C_{11} ist spiegelsymmetrisch zur Ordinatenachse.

Die Feldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} verläuft genau umgekehrt zu der von C_{11} . Im oberen Teil von Abb. 7.12 ist C_{44} in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei der Temperatur von 4.2 K zu eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß die Kurvenform ähnlich zu der von C_{11} verläuft, mit dem Unterschied jedoch, daß C_{44} während des Ummagnetisierungsvorgangs ansteigt, während C_{11} hierbei abfällt.

Die relative Änderung von C_{11} hat eine Größe von 1.4% bei 4.2 K, bei C_{44} beträgt sie nur 0.9%. Die gesamte Änderung vom Wert der elastischen Konstanten ohne Magnetfeld bis zur Sättigung beträgt bei C_{11} etwa 5.8%.

Der Verlauf der elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} erinnert an eine magnetische Hysteresekurve und deshalb soll dieser Effekt ab nun magnetoelastische Hysteresekurve genannt werden.

7.4.2 Korrelation zwischen magnetischer Hysteresekurve und magnetoelastischer Hysteresekurve von C_{11}

Im Anschluß an diese feldabhängigen Messungen der elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} wurden Magnetisierungsmessungen an derselben Probe in derselben Kristallrichtung durchgeführt. Der untere Teil der Abb. 7.13 zeigt die magnetische Hysteresekurve, die mit einem Probenvibrationsmagnetometer bei einer konstanten Temperatur von 4.2 K gemessen wurde. Daraus ist zu erkennen, daß Nd_3Se_4 ein hartmagnetisches Material mit einer nahezu rechteckigen Hysteresekurve ist. Oben in Abb. 7.13 ist noch einmal die gemessene magnetoelastische Hysteresekurve dargestellt. Die Minima in dieser Kurve liegen genau bei der Koerzitivfeldstärke der magnetischen Hysteresekurve, der Abfall und Anstieg der elastischen Konstanten C_{11} liegen bei den entsprechenden Feldstärken der magnetischen Messung. Der Ummagnetisierungsvorgang bewirkt die Drehung der magnetischen Domänen in die neue Feldrichtung. Aus den Messungen kann geschlossen werden, daß außerdem die elastische Konstante beim Ummagnetisieren beeinflusst wird.

Die magnetische Messung zeigt bei etwa 1.3 T Sättigungsverhalten. Im Gegensatz dazu ist bei der elastischen Konstanten auch noch bei Feldern bis zu 5 T ein konstanter Anstieg zu beobachten.

Es wird nun angenommen, die Änderung der elastischen Konstanten C_{11} ist proportional zur Ableitung der Magnetisierung nach dem äußeren Feld, also

$$\Delta C_{11} \sim dM/dB \quad . \quad (7.1)$$

Aus (7.1) folgt, daß sich aus der gemessenen magnetoelastischen Hysteresekurve durch numerische Integration eine 'magnetische Hysteresekurve' berechnen läßt.

Durch Umstellen ergibt sich

$$M = \sum \Delta C_{11} \cdot \Delta B \quad . \quad (7.2)$$

Mit den gemessenen Daten kann M nach (7.2) berechnet werden.

Abb. 7.14 zeigt oben das Ergebnis der aus Formel (7.2) berechneten 'magnetischen Hysteresekurve' und unten die gemessene magnetische Hysteresekurve. Die Übereinstimmung mit der tatsächlich gemessenen

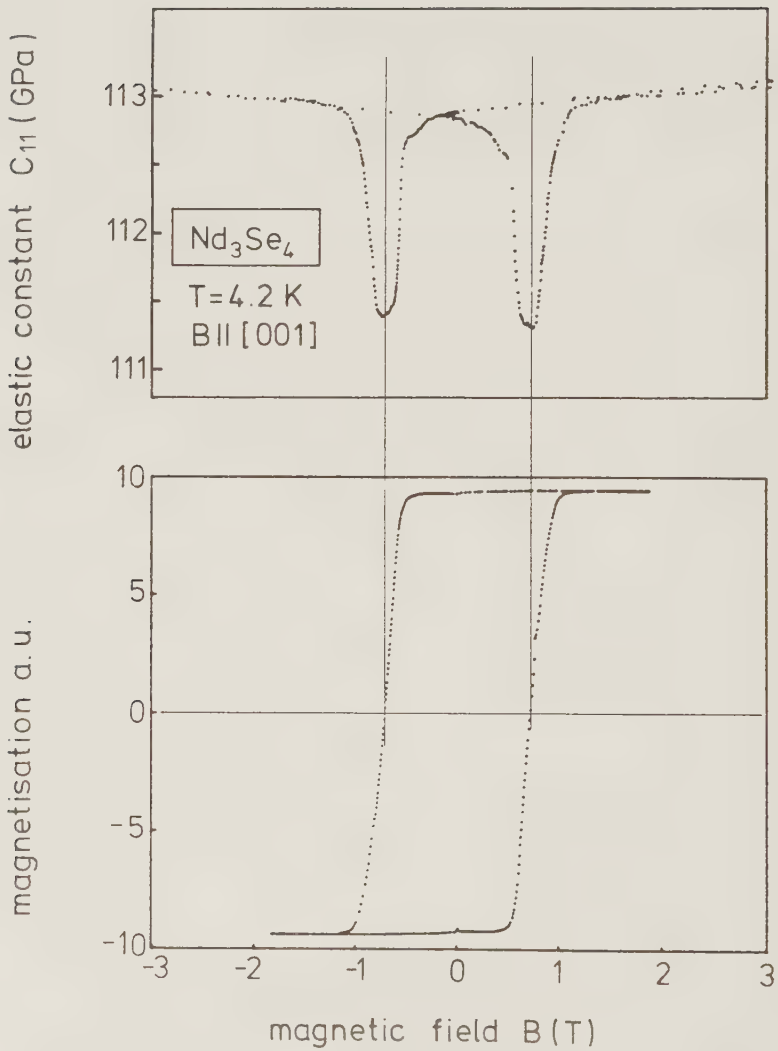


Abb. 7.13 Vergleich der magnetoelastischen (oben) und magnetischen Hystereseurve von Nd_3Se_4

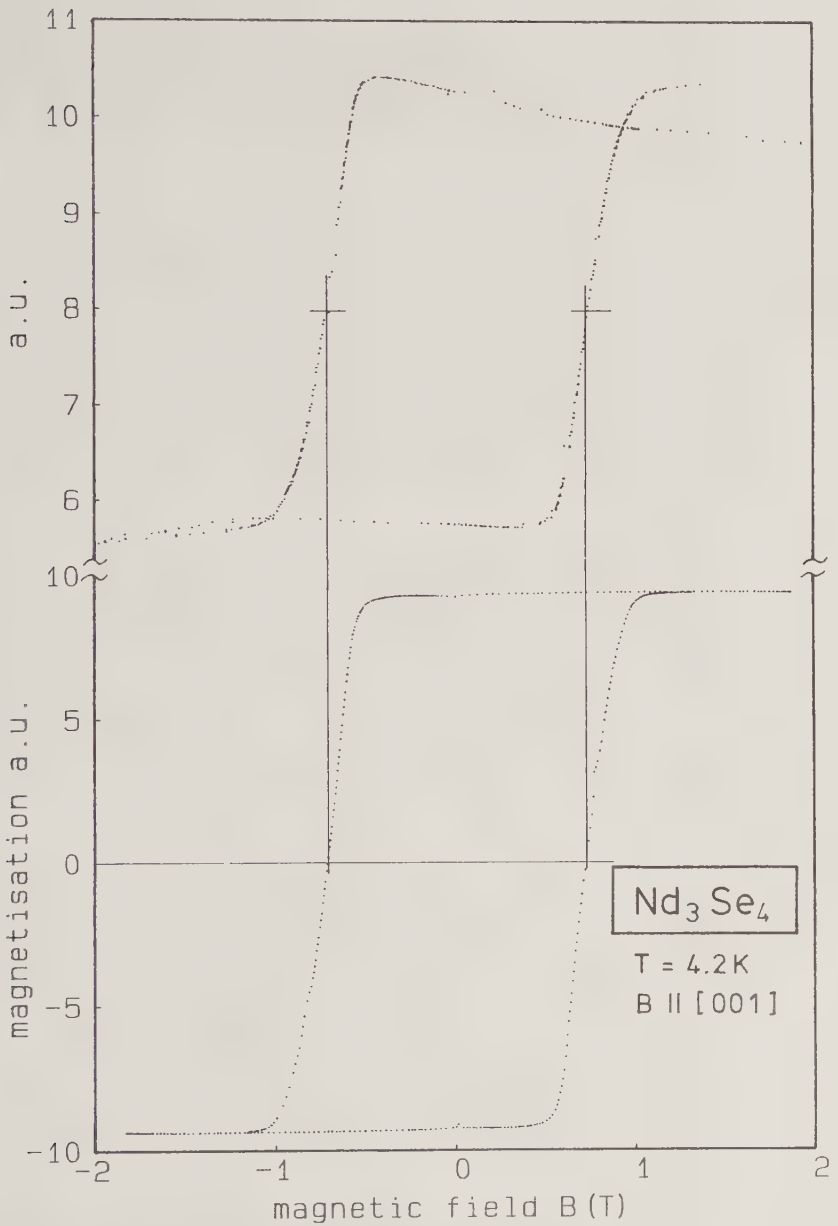


Abb. 7.14 Vergleich zwischen der aus Formel (7.2) berechneten (oben) und der gemessenen magnetischen Hysteresekurve (unten)

Hysteresekurve ist erstaunlich gut. Die berechnete Hysteresekurve zeigt ebenfalls ein nahezu rechteckiges Verhalten und die Koerzitivfeldstärke stimmt mit der gemessenen überein. Die Annahme $\Delta C_{11} \sim dM/dB$ ist also gerechtfertigt.

7.4.3 Temperaturabhängigkeit der magnetoelastische Hysteresekurve

In Abb. 7.15 ist die magnetoelastische Hysteresekurve der elastischen Konstanten C_{11} für drei verschiedene Meßtemperaturen dargestellt. Die jeweiligen Neukurven sind dabei nicht mit eingezeichnet. Es ist zu sehen, daß die Magnetfeldstärke, bei der das Minimum in der Meßkurve auftritt, mit steigender Temperatur immer kleiner wird. Mit fallender Temperatur wird die relative Änderung der elastischen Konstanten größer.

In Tabelle 7.2 sind die Feldstärken $B_{\min}$, bei der das Minimum von C_{11} auftritt, für die einzelnen Meßtemperaturen aufgeführt.

Abb. 7.16a zeigt die Magnetfeldstärke $B_{\min}$ in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Die Kurve verläuft ungefähr mit einer Exponentialfunktion, wie auch aus Abb. 7.16b hervorgeht. Dort ist der Logarithmus von $B_{\max}$ gegen die Temperatur aufgetragen. Durch die Meßpunkte, die weit von T_{mag} entfernt liegen, läßt sich eine Ausgleichsgerade ziehen. Der Meßpunkt bei 43.5 K, der 8.5 K unterhalb von T_{mag} liegt, weicht deutlich von der Geraden ab.

T(K)	$B_{\min}$ (T)	ΔC_{11} (GPa)	HB(GPa)
4.2	0.710	1.47	0.33
10.3	0.434	1.57	0.253
17	0.262	2.25	0.308
29	0.119	3.96	0.213
38.3	0.062	5.07	0.146
44.8	0.0022	5.26	0.124

Tabelle 7.2 Lage des Minimums ,Peakhöhe und Halbwertsbreite (HB) der elastischen Konstanten C_{11} in Abhängigkeit von der Temperatur

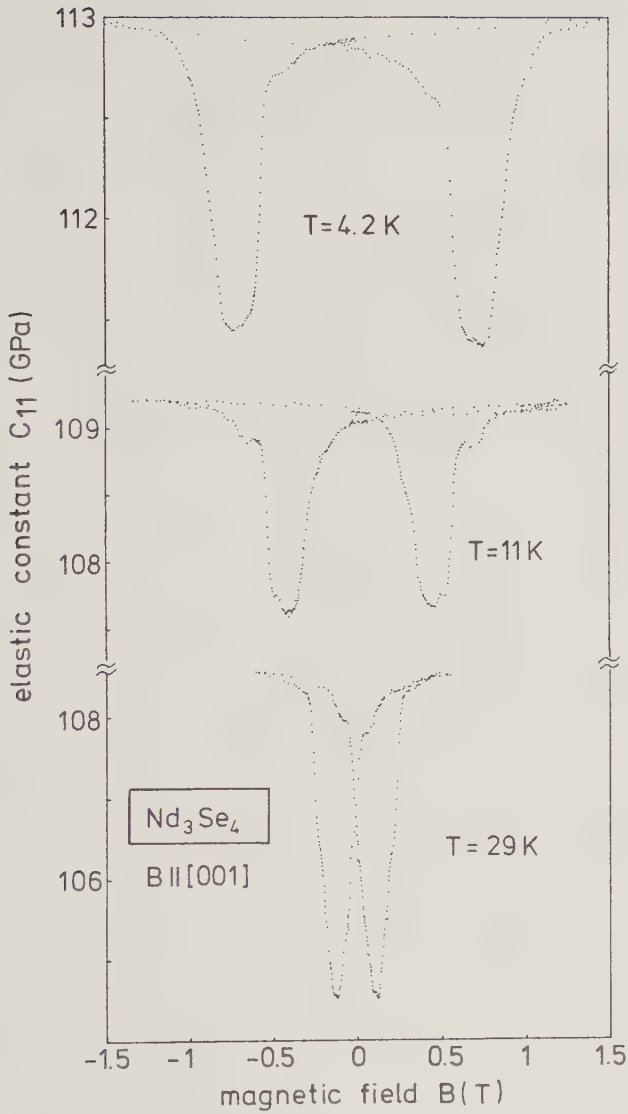


Abb. 7.15 Abhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve von der Temperatur für Nd_3Se_4

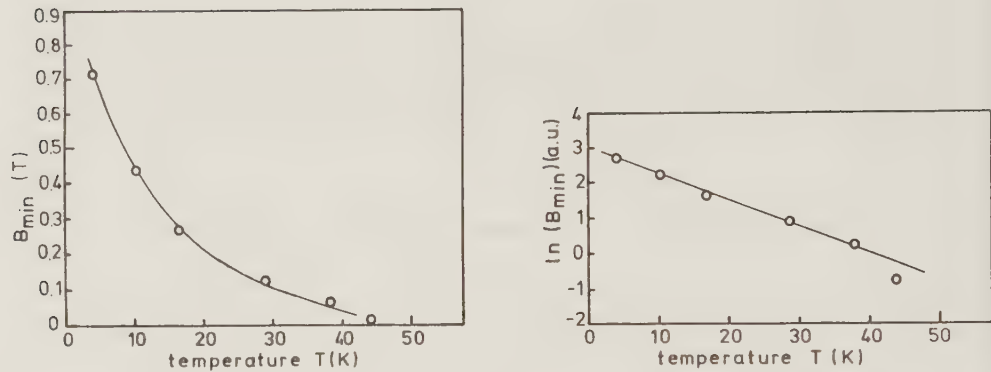


Abb. 7.16 (a) Temperaturabhängigkeit von $B_{\min}$
(b) Temperaturabhängigkeit von $\ln(B_{\min})$

7.4.4 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44}

Abb. 7.17 zeigt die Abhängigkeit von C_{44} vom äußeren Magnetfeld bei drei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen. Im oberen Teil ist die Meßkurve für die Temperatur von 4.2 K eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß die Meßkurve, wie bereits in Abb. 7.12 zu sehen war, genau umgekehrt zu der von C_{11} verläuft. Während des Ummagnetisierungsvorgangs fällt C_{11} ab und C_{44} steigt an. Dieser Effekt ist auch bei anderen Meßtemperaturen zu beobachten, allerdings ist hier der Kurvenverlauf wesentlich komplizierter. Die Meßkurve bei 4.2 K verläuft zunächst noch 'normal'. Der Kurvenverlauf ist glatt, beim Maximum deutet nichts auf eine Aufspaltung der Kurve hin. Bei der Messung, die bei $T = 20.4$ K; also $T \approx 0.4 T_{\text{mag}}$ durchgeführt wurde, ist der Kurvenverlauf komplizierter. Beim Ummagnetisierungsvorgang von der magnetischen Sättigung aus steigt C_{44} zunächst an. Gleichzeitig nimmt die Dämpfung zu, so daß die Echos kleiner werden. Die Messung ist schwieriger durchzuführen, weil das Signal-Rauschverhältnis schlechter wird. Gelegentlich kommt es vor, daß das zweite Ultraschallecho nicht mehr auf dem Oszilloskop zu sehen ist.

Nach Durchlaufen eines Maximums fällt C_{44} . Beim weiteren Erhöhen des Magnetfeldes steigt C_{44} erst wieder an, und fällt danach wieder auf

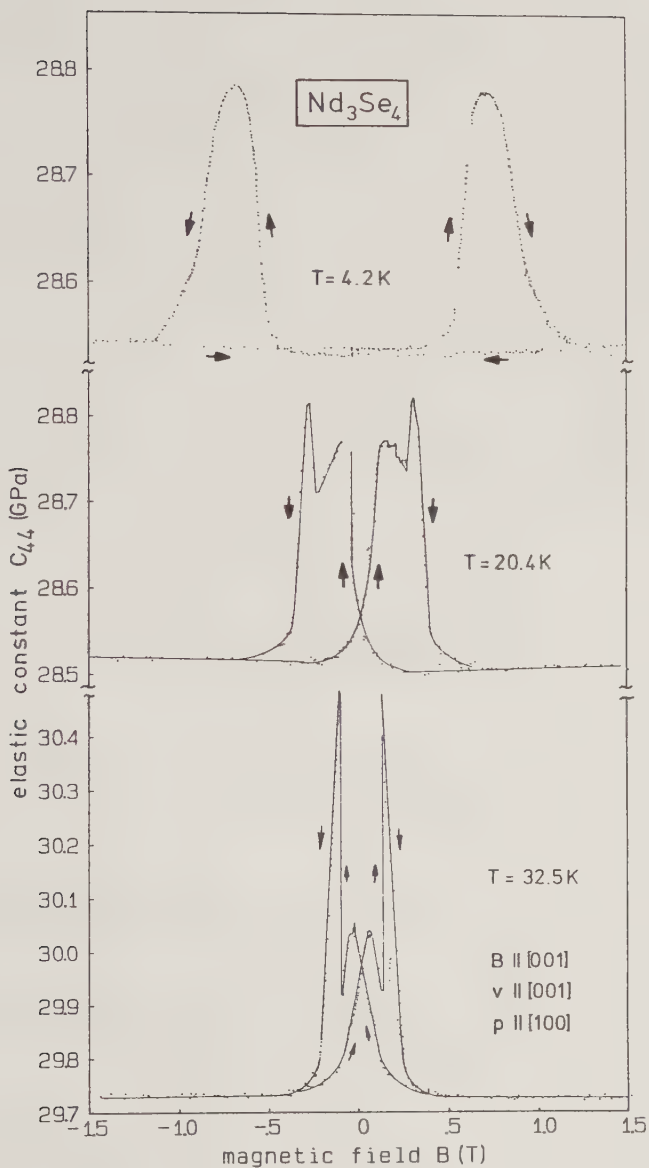


Abb. 7.17 Temperaturabhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve von C_{44}

den Sättigungswert zurück. Dieses Verhalten tritt bei der Messung bei 32.5 K noch deutlicher in Erscheinung. C_{44} 'springt' plötzlich von ca. 29.9 GPa auf 30.5 GPa.

Vorläufig ist dieser Sprung nicht zu interpretieren.

Möglicherweise wird er durch die starke Dämpfung der Ultraschallwelle vorgetäuscht, da dann leicht der Overlap um einen Wellenzug falsch eingestellt werden kann.

Dagegen spricht allerdings, daß der Sättigungswert der elastischen Konstanten C_{44} bei positiven und negativen Magnetfeld gleich ist und dieser Effekt bei beiden Meßtemperaturen auftritt.

Zur Klärung dieses Verhaltens sind weitere Messungen notwendig.

In Tabelle 7.3 sind für die drei Meßtemperaturen die Feldstärke $B_{\max}$, bei der das Maximum von C_{44} auftritt, die Peakhöhe sowie die Halbwertsbreite der Peaks angegeben.

T(K)	$B_{\max}(T)$	$\Delta C_{44}(GPa)$	HB(T)
4.2	0.71	0.247	0.311
20.4	0.199	0.317	0.314
32.5	0.088	0.753	0.263

Tabelle 7.3 Lage des Maximum der elastischen Konstanten C_{44} in Abhängigkeit von der Temperatur

7.4.5 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C'

Die magnetfeldabhängigen Messungen wurden bei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt. Bei allen Messungen war die Dämpfung ohne Magnetfeld sehr groß. Der Kurvenverlauf der elastischen Konstanten in Abhängigkeit vom Magnetfeld entspricht etwa dem der elastischen Konstanten C_{11} . Mit steigendem Magnetfeld wird zunächst keine Änderung von C' beobachtet. Ab einem bestimmten Wert steigt die elastische Konstante plötzlich an, um dann in eine Sättigung zu gehen. Beim Vermindern des Magnetfeldes bleibt die elastische Konstante auf diesem hohen Wert, um beim Umpolen ein Minimum zu durchlaufen.

Nahe am Minimum steigt die Dämpfung sehr stark an, so daß insbesondere das zweite Ultraschallecho so klein wird, daß das Signal Rauschverhältnis etwa eins ist. Dadurch ist es fast unmöglich, die Messung fortzusetzen. Auch hier passiert es leicht, daß im Minimum die Echos um einen Wellenzug falsch überlappt werden. Dadurch gilt für die magnetische Sättigung $C'(B_{\text{sat}}) = C'(-B_{\text{sat}})$ nicht mehr. Nach dem Durchlaufen des Minimums vergrößert sich das zweite Echo wieder. Beim Zurückfahren des Magnetfeldes wird noch einmal das Minimum durchfahren. Die entstehende magnetoelastische Hysteresekurve ist dann fast nicht mehr als solche zu erkennen. Ein Umrechnen der falsch überlappten Wellenzüge ist sehr schwierig, weil es nicht klar ist, ab welcher Stelle der Overlap unkorrekt ist. Abb. 7.18 zeigt eine solche Messung, die bei $T = 40.4 \text{ K}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld durchgeführt wurde. Hier ist nicht die elastische Konstanten C' aufgetragen, sondern die Triggerfrequenz f_T die nach Formel (5.1) proportional zur Schallgeschwindigkeit ist. Auf die Umrechnung und Auswertung solcher Messungen wurde verzichtet.

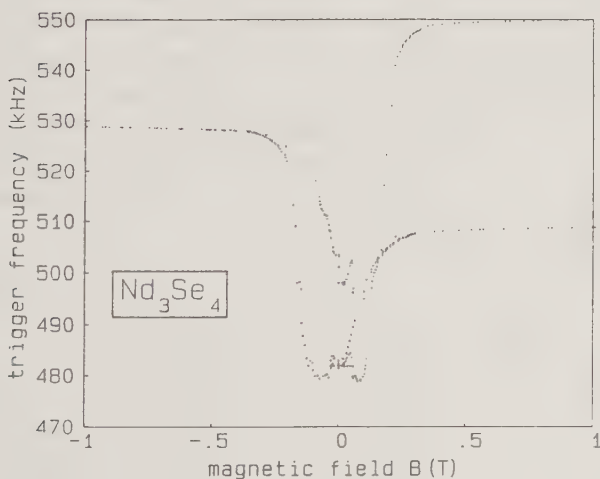


Abb. 7.18 Messung bei $T = 40.5 \text{ K}$ und variablen Magnetfeld bei falschem Overlap

Abb. 7.19 zeigt zwei Meßkurven, die bei 4.2 und 20.5 K aufgenommen wurden. Die Messung bei 20.5 K zeigt ein ähnliches Verhalten wie die von C_{11} , während die Kurvenform bei 4.2 K von der üblichen Form abweicht. Es fällt auf, daß die Änderung von C' bei 4.2 K wesentlich kleiner und die 'Peaks' nicht so scharf wie bei 20.4 K sind. Auch bei höheren Magnetfeldern ist noch eine deutliche Steigung zu sehen.

Bei einer anderen auch bei 4.2 K durchgeführten Messung waren die Echos ohne angelegtes Magnetfeld sehr klein. Bis zu einem Feld von 1.2 T änderte sich daran nichts. Darüber hinaus nahm die Dämpfung plötzlich sehr stark ab und es waren ca. 40-50 Ultraschallechos auf dem Oszilloskop zu beobachten. Auch nach dem Umpolen des Magnetfeldes änderte sich daran nichts. Die Dämpfung betrug im ganzen Bereich des Magnetfeld von -4 T bis +4 T konstant 38 μ s. Nach Formel (3.43) entspricht dieses einer Dämpfungskonstanten von $\alpha = 1.05$ dB/cm, was ein äußerst geringer Wert ist. Eine mögliche Ursache für die plötzliche Änderung der Dämpfung könnte eine Drehung des Kristalls im Kryostaten sein, da bei dieser Messung der Kristall nur durch Federkraft auf dem Kupferteller des Probenhalters (Abb. 5.4) fixiert war. Durch magnetische Kräfte bei hohen Feldern auf die ferromagnetische Probe könnte sich der Kristall mit seiner leichten Richtung parallel zum Magnetfeld orientiert haben und war danach in der magnetischen Sättigung, also ein Eindomänenkristall. Durch die fehlende Wechselwirkung der Ultraschallwelle mit den Domänen verringerte sich die Dämpfung dann stark.

Tabelle 7.4 zeigt die $B_{\min}$, die Änderung der elastischen Konstanten C' und die Halbwertsbreite des Peaks.

T(K)	$B_{\min}$ (T)	$\Delta C'$ (GPa)	HB(T)
4.2	0.50	0.12	-
20.5	0.199	0.33	0.43

Tabelle 7.4 Lage des Minimums, der Peakhöhe und der Halbwertsbreite der elastischen Konstanten C' in Abhängigkeit von der Temperatur

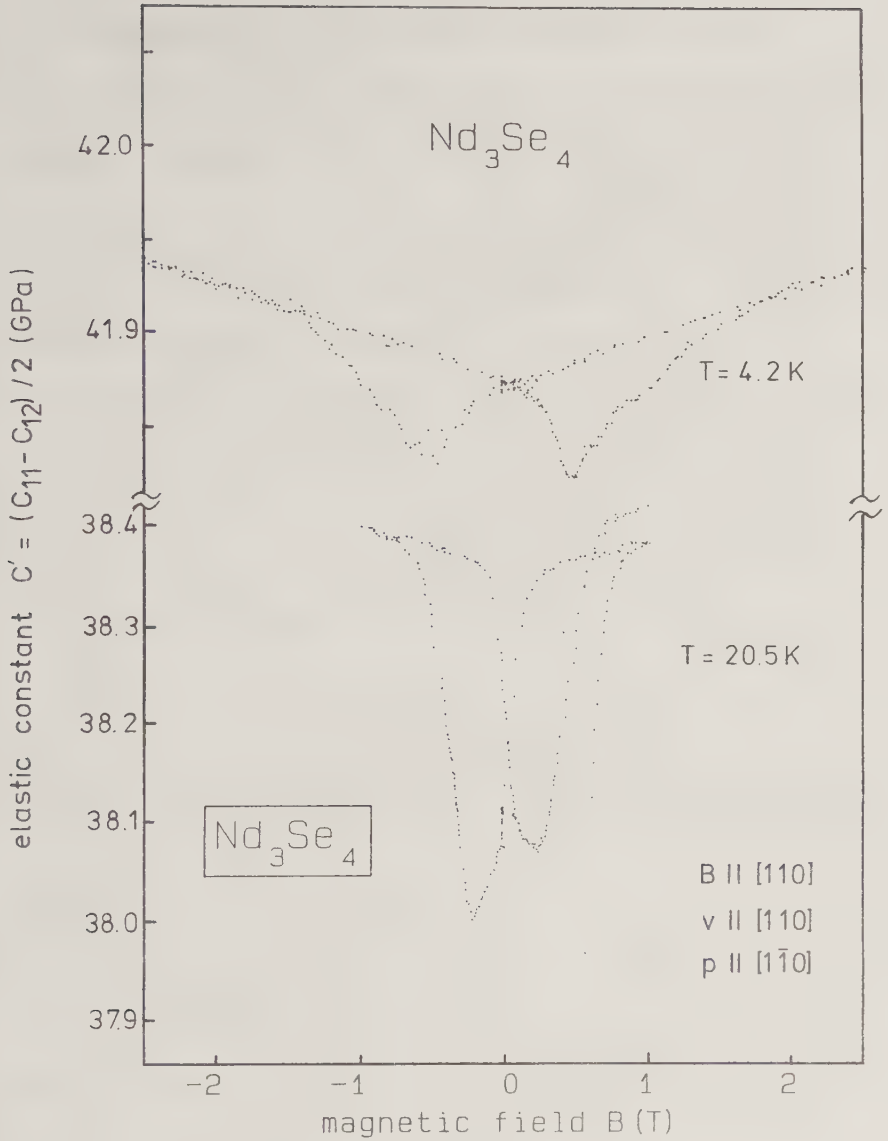


Abb. 7.19 Temperaturabhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve von $C' = (C_{11} - C_{12})/2$

7.4.6 Abhängigkeit der magnetoelastischen Hysteresekurve der elastischen Konstanten C' von der Orientierung des Magnetfeldes

Bei allen bisher gezeigten Messungen war die Richtung des Magnetfeldes parallel zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle. In diesem Kapitel ist die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle senkrecht zur Magnetfeldrichtung.

Es wurde die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ bei Temperaturen unterhalb von T_{mag} gemessen. Die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle ist die $[110]$ Richtung, die Teilchenauslenkung erfolgt in der $[1\bar{1}0]$ Kristallrichtung. Abb. 7.20 zeigt das Ergebnis für B parallel zur $[1\bar{1}0]$ Kristallrichtung, wobei die Neukurve der Deutlichkeit halber nicht mit eingezeichnet wurde. Die Meßtemperatur von 30 K konnte aber während der Messung nicht ganz konstant gehalten werden. Die Temperatur zu Beginn und Ende der Messung sind ca. 0.3 K unterschiedlich. Trotzdem ist der prinzipielle Kurvenverlauf gut zu erkennen. Die elastische Konstante C' hat im magnetischen Sättigungszustand einen Wert von ca. 39.8 GPa, um beim Wechsel der Magnetisierung der Probe auf etwa 38.9 GPa zurückzufallen. Die relative Änderung beträgt also etwa 2%.

Wird nun das Magnetfeld in die $[001]$ Kristallrichtung gedreht, so ändert sich der Kurvenverlauf ganz erheblich. In unteren Teil von Abb. 7.20 ist die Meßkurve dargestellt. Die elastische Konstante steigt beim Wechsel der Magnetisierungsrichtung an. Die relative Änderung beträgt etwa 12% und ist damit erheblich höher als im ersten Fall. Der Wert der elastischen Konstanten C' ist für die magnetische Sättigung niedriger. Die Halbwertsbreite der Kurve ist verglichen mit dem ersten Fall ebenfalls erheblich kleiner. Die Richtung der magnetischen Domänen beeinflußt stark das Verhalten der elastischen Konstanten. Im ersten Fall war die Richtung der Teilchenauslenkung der Ultraschallwelle parallel zum angelegten Magnetfeld, im zweiten Fall senkrecht dazu. Bei beiden Messungen war die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle senkrecht zur Magnetfeldrichtung.

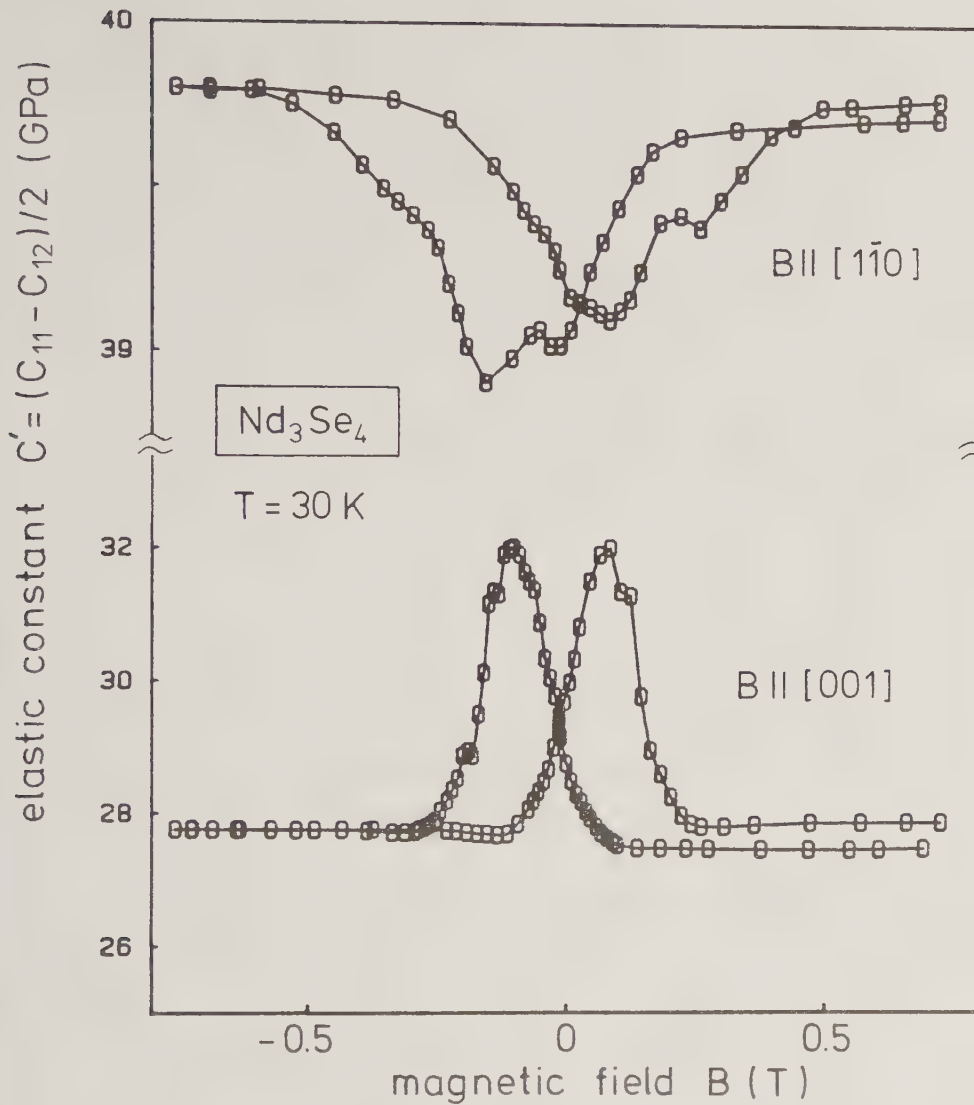


Abb. 7.20 Abhängigkeit der elastischen Konstanten C' von der Richtung des äußeren Magnetfeldes

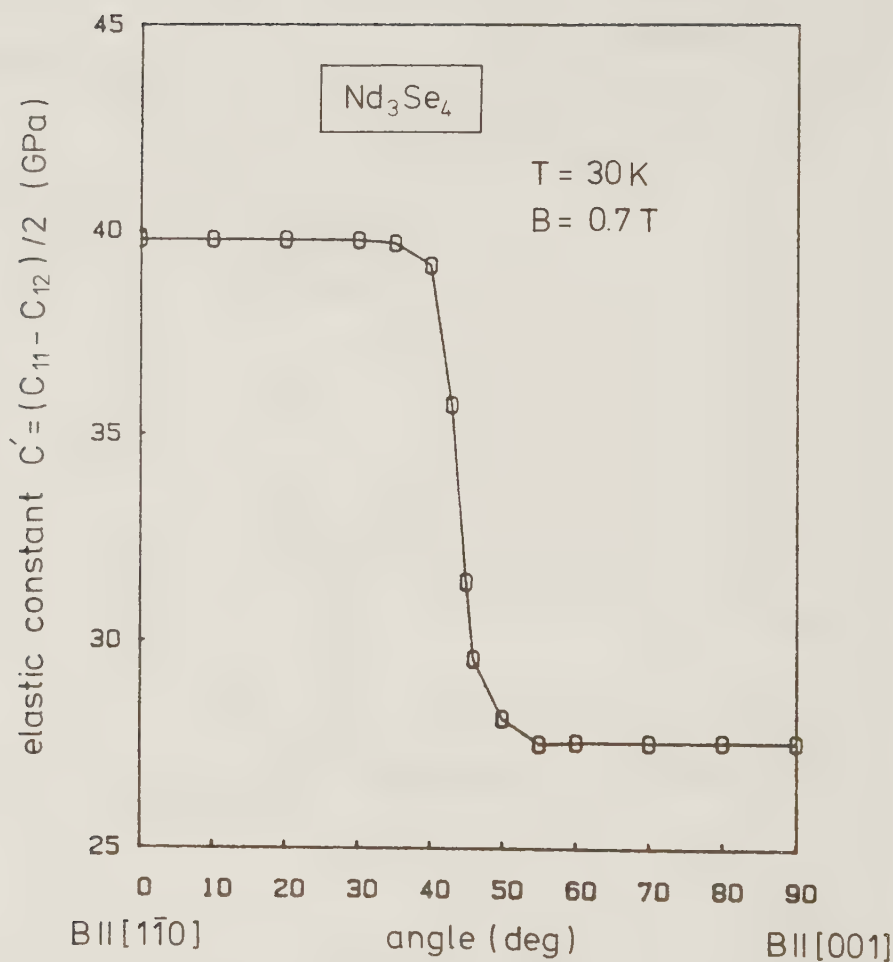


Abb 7.21 Abhängigkeit der elastischen Konstanten C' von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen

Abb. 7.21 zeigt die Abhängigkeit der elastischen Konstanten C' von der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Das Magnetfeld wurde aus der $[1\bar{1}0]$ Kristallrichtung um 90° in die $[001]$ Kristallrichtung gedreht, während die Temperatur und das Magnetfeld konstant gehalten wurde. Das

Magnetfeld war groß genug, um die Probe in der magnetischen Sättigung zu halten. Bis zu einem Drehwinkel von etwa 30° ändert sich die elastische Konstante nicht. Zwischen 30° und 40° nimmt sie ein wenig ab, um dann zwischen 40° und 50° plötzlich stark abzunehmen, und Drehwinkeln ab 60° wieder einen konstanten niedrigeren Wert anzunehmen. Die Messung der Schallgeschwindigkeit zwischen 40° und 50° war sehr schwierig, da die Dämpfung der Ultraschallechos stark anstieg. Deshalb ist es möglich, daß zwischen diesen Drehwinkeln der Overlap um einen oder zwei Wellenzüge unkorrekt ist.

Die Abnahme der elastischen Konstanten C' beträgt ca. 30% und ist damit sehr groß. Werden die Abbildungen 7.20 und 7.21 miteinander verglichen, so fällt auf, daß die Änderung von C' bei $B \parallel [001]$ von ca. 27.5 GPa auf 32 GPa (Abb. 7.20) etwa einem Drittel der Änderung von C' in Abb. 7.21 entspricht. Dagegen entspricht die Änderung von C' mit $B \parallel [1\bar{1}0]$ in Abb. 7.20 nur etwa 8.5% der von Abb. 7.21.

7.4.7 Diskussion der magnetfeldabhängigen Experimente an Nd_3Se_4

Um die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten von Nd_3Se_4 zu verstehen, soll zuerst einmal kurz dargestellt werden, wie ein typischer Magnetisierungsvorgang in einer ferromagnetischen Probe verläuft.

Der ferromagnetische Kristall wird von oberhalb T_{mag} nach unterhalb ohne äußeres Magnetfeld abgekühlt.

Unterhalb von T_{mag} ist der Kristall in einzelne magnetische Domänen unterteilt, die jeweils eine temperaturabhängige, spontane Magnetisierung aufweisen /67/. Die Magnetisierung der einzelnen Domänen zeigt jeweils in eine der leichten Magnetisierungsrichtungen des Kristalls. Alle Domänen sind so verteilt, daß die gesamte von außen meßbare Magnetisierung des Kristalls Null ist.

Nach Einschalten eines äußeren Feldes vergrößern sich einige Domänen auf Kosten anderer, so daß in Feldrichtung eine Nettomagnetisierung beobachtbar ist. Beim weiteren Erhöhen der Feldstärke erreicht der Kristall schließlich die Sättigungsmagnetisierung. Alle magnetischen Momente sind nun parallel ausgerichtet. In diesem Zustand besteht der Kristall nur noch aus einer einzigen Domäne, er ist ein Eindomänenkristall.

Nach dem Abschalten des Magnetfeldes reorientieren sich die Domänen wieder, wenn ein weicher Ferromagnet vorliegt. Bei einem hartmagnetischen Material bleibt die bestehende Domänenkonfiguration auch nach Abschalten des Magnetfeldes weitgehend erhalten. Der Kristall bleibt magnetisiert, er hat eine Remanenz. Erst durch Umpolen des Magnetfeldes nimmt die Magnetisierung ab und ist bei der Koerzitivfeldstärke H_c wieder Null.

Obwohl die von außen meßbare Magnetisierung nun auch wie zu Anfang des Experiments Null ist, unterscheidet sich die Domänenkonfiguration von der Anfangs vorhandenen /67/. Durch weiteres Erhöhen des Feldstärke wird wieder die Sättigung erreicht.

Bevor die Meßergebnisse von Nd_3Se_4 diskutiert werden, sollen sie noch einmal in komprimierter Form zusammengefaßt werden.

In Abb. 7.21a sind alle durchgeführten magnetfeldabhängigen Experimente schematisch dargestellt. Die Temperatur war bei diesen dargestellten Experimenten konstant, und das Magnetfeld wurde variiert. In den Diagrammen ist die jeweilige elastische Konstante C_{ij} gegen die Magnetfeldstärke B aufgetragen.

Aus dem zuvor Gesagten ist ersichtlich, daß sich unterhalb von T_{mag} zwei Bereich unterscheiden lassen, der magnetisch gesättigte und der ungesättigte Bereich. Die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten ist in beiden Fällen unterschiedlich.

Im ungesättigten Zustand bestimmen hauptsächlich die magnetischen Domänen das Verhalten der elastischen Konstanten, da die Ultraschallwelle mit den Domänen eine Wechselwirkung hat.

Abb. 7.12 zeigt diesen Sachverhalt. Ohne äußeres Magnetfeld haben die elastischen Konstanten einen bestimmten Wert. Bei Erhöhung der Feldstärke bleibt dieser Wert zunächst unverändert. Erst bei Erreichen einer Magnetfeldstärke von 0.75 T steigt C_{11} plötzlich steil an, um danach in die Sättigung überzugehen.

Der Anstieg findet in der Orientierung der magnetischen Domänen unter der gleichzeitigen Zunahme der Magnetisierung seine Begründung.

Bei weiterer Felderhöhung ist nur noch ein kleiner Anstieg zu beobachten. Nach Abschalten des Magnetfeldes bleibt die elastischen Konstanten C_{11} auf dem hohen Wert. Durch Umpolen des Feldes beginnt sie sich erst zu ändern, wenn der Ummagnetisierungsvorgang nahe der Koerzitivfeldstärke H_c beginnt. Bei H_c hat die elastische Konstante C_{11} ein

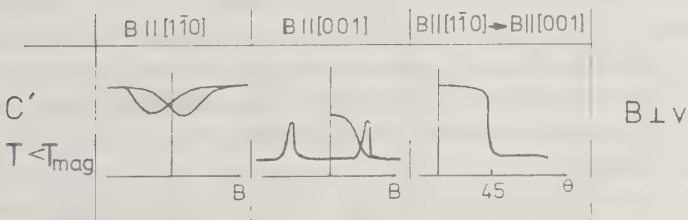
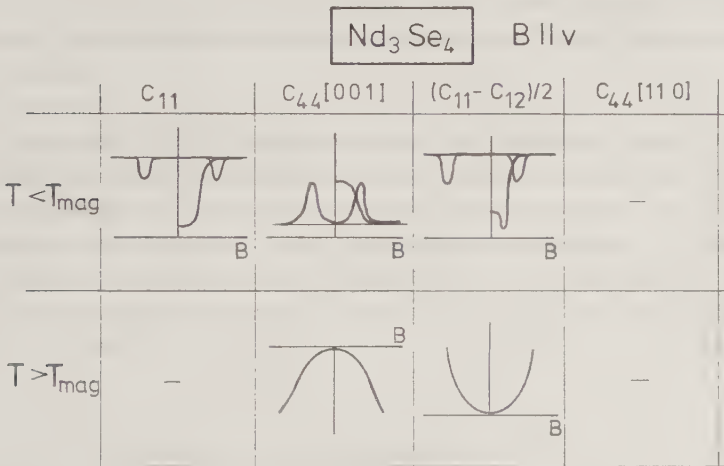
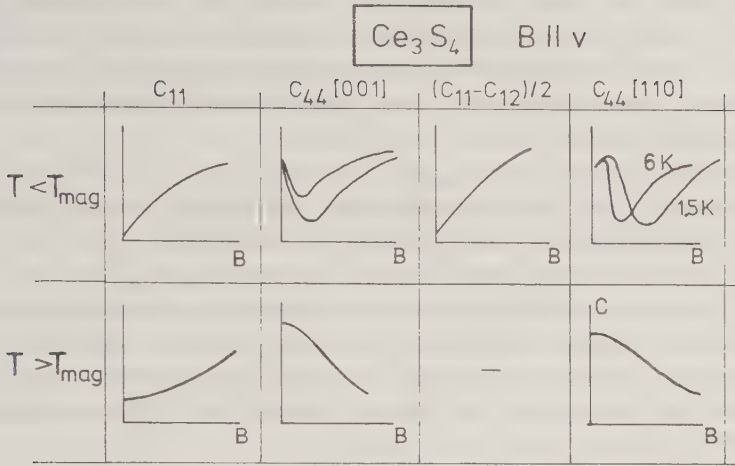


Abb. 7.21a Schematische Zusammenfassung der magnetfeldabhängigen Messungen an Ce₃S₄ und Nd₃Se₄

Miniumum (Abb. 7.13). Sie geht nicht mehr bis auf ihren ursprünglichen Wert zurück, da die Domänenverteilung nicht mehr dieselbe ist wie zu Beginn des Experiments /67/. Bei weiterer Felderhöhung bis zur magnetischen Sättigung steigt C_{11} wieder an, um danach (bis auf die kleine Steigung) konstant zu bleiben.

Die elastische Konstante C_{44} verhält sich genau umgekehrt, hängt jedoch in gleicher Weise mit den magnetischen Domänen zusammen, wie aus dem Vergleich von C_{11} und C_{44} (Abb. 7.12) hervorgeht.

Oberhalb der magnetischen Sättigung ist sowohl bei C_{11} als auch bei C_{44} ein kleiner Anstieg der elastischen Konstanten mit dem Magnetfeld zu sehen. Obwohl im magnetisch ungesättigten Zustand die Formen der Meßkurven unterschiedlich sind, haben C_{11} (Abb. 7.12 bis 7.15), C_{44} (Abb. 7.12 und 7.17) und C' (Abb. 7.19) oberhalb der magnetischen Sättigung, alle eine positive Steigung.

Dieses Verhalten hängt nicht davon ab, welche elastische Konstante gemessen wird und in welcher Kristallrichtung das Magnetfeld liegt.

Das Ergebnis dieser Diskussion ergab, daß bei Nd_3Se_4 unterhalb der magnetischen Sättigung die magnetoelastische Hysteresekurve mit dem Verhalten der magnetischen Domänen zusammenhängt. Die physikalische Natur der Wechselwirkung der magnetischen Domänen mit der Ultraschallwelle ist zunächst noch offen und wird im folgenden mit den in Kap. 4.2 genannten Theorien diskutiert. Zuerst soll das Verhalten von Nd_3Se_4 unterhalb T_{mag} auf der Basis der Magnetostriktion diskutiert werden.

Magnetostriktion

Ein Ansatz zur Erklärung der Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{11} in Abb. 7.12 besteht darin, die Magnetostriktion der Probe zu berücksichtigen. Das Magnetfeld liegt bei der Messung von C_{11} in der [001] Kristallrichtung und die Längenänderung des Kristalls wird ebenfalls in der [001] Richtung gemessen. Nach Formel (4.56) ist die Längenänderung in der [001] Richtung dann $\Delta l/l = \lambda_{100}$ und kann positiv oder negativ sein, je nach Vorzeichen der Magnetostraktionskonstanten λ_{100} . Falls λ_{100} für Nd_3Se_4 kleiner Null ist, wird sich der

Kristall in der [001] Richtung durch Magnetostriktion verkürzen. Die Ultraschallwelle, die durch den Kristall wandert, kommt deshalb schneller zurück. Es wird also eine Erhöhung der Schallgeschwindigkeit und damit der elastischen Konstanten C_{11} vorgetäuscht. Der Kurvenverlauf von C_{11} könnte mit diesen Annahmen erklärt werden, d.h. nicht die elastische Konstante C_{11} ändert sich, sondern lediglich die Kristalldicke d .

Es sprechen aber zwei Gründe dagegen:

a) Bei der Messung von C_{11} sind das Magnetfeld und die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle beide parallel zur [001] Kristallrichtung. Die Teilchenauslenkung erfolgt ebenfalls in der [001] Richtung. Wird C_{44} gemessen, so ändert sich lediglich die Teilchenauslenkung; welche in die [100] Richtung erfolgt. Die Magnetfeldrichtung und die Ausbreitungsrichtung sind die gleichen wie bei der Messung von C_{11} . Deshalb müßte C_{44} genau dasselbe Verhalten wie C_{11} zeigen, da sich in beiden Fällen die Kristalldicke durch Magnetostriktion in gleicher Weise ändert.

Beobachtet wird aber etwas anderes. Die Peaks sind bei C_{11} (Abb. 7.12 und 7.15) nach oben offen und bei C_{44} (Abb. 7.12 und 7.17) nach unten. Außerdem steigt die elastische Konstante C_{44} anfangs nicht wie C_{11} an, sondern fällt ab.

Wegen des unterschiedlichen Verhaltens von C_{11} und C_{44} kann die magnetoelastische Hysteresekurve nicht allein durch Magnetostriktion erklärt werden.

b) Der zweite Grund ist die Größe der Änderung. Der Anstieg der elastischen Konstanten C_{11} vom demagnetisierten Zustand bis zur magnetischen Sättigung beträgt etwa 5.8%, und die Peaktiefe beim Durchlaufen der magnetoelastischen Hysteresekurve etwa 1.4%, was für einen Magnetostriktionseffekt viel zu groß ist. Für Ferromagnete wie Eisen oder Nickel sind die Magnetostriktionskonstanten λ_{111} in der Größenordnung von etwa 10^{-5} .

Bei einigen Seltenerd-Verbindungen ist die Magnetostriktion allerdings sehr viel größer. Die größte bisher gefundene Magnetostriktionskonstante hat die Verbindung $Tb_3Fe_5O_{12}$. Messungen von Sayetat /97/ zeigten bei 4.2 K eine Magnetostriktionskonstante von $\lambda_{111} = +2.4 \cdot 10^{-3}$.

Die Magnetostruktionskonstanten von Nd_3Se_4 sind nicht bekannt, da bisher keine Messungen dafür existieren. Wenn $\Delta l/l$ die relative Längenänderung infolge von Magnetostruktion ist, so berechnet sich daraus eine relative Änderung der elastischen Konstanten von $\Delta C/C = 2 \cdot \Delta l/l$. Selbst wenn die Magnetostruktionskonstante im ungünstigsten Fall auch in der Größenordnung von $2.4 \cdot 10^{-3}$ liegen sollte, ist die gemessene Änderung der elastischen Konstanten C_{11} noch um eine Zehnerpotenz größer.

Die relative Peakhöhe von C_{44} liegt mit 0.9% bei 4.2 K bereits in dieser Größenordnung. Aber aus dem zuerst genannten Grund kann der gemessene Effekt von C_{11} und C_{44} nicht alleine mit Magnetostruktion erklärt werden. Möglicherweise ist noch ein magnetostruktiver Beitrag zu den elastischen Konstanten vorhanden, der aber nicht der dominierende Anteil ist.

Mit Magnetostruktion kann der Effekt also nicht erklärt werden. Offenbar sind noch andere Mechanismen für die Änderung der elastischen Konstanten verantwortlich, die von der Orientierung der Magnetfeldrichtung zur Polarisationsrichtung der Ultraschallwelle abhängen.

Bevor der ΔE -Effekt diskutiert wird, soll zunächst der magnetisch gesättigte Zustand behandelt werden.

Elastische Konstanten im magnetisch gesättigten Zustand

Im magnetisch gesättigten Zustand wurde an Nd_3Se_4 die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten in zwei unterschiedlichen Meßanordnungen untersucht.

a) Die Richtung des Magnetfeldes bleibt bezüglich der Kristallachsen konstant und die Feldstärke wird im gesättigten Zustand erhöht.

Bei diesen Messungen war die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle immer parallel zur Magnetfeldrichtung. Die Teilchenauslenkung der Ultraschallwelle war bei den transversalen Moden senkrecht, bei den longitudinalen Moden parallel zur Magnetfeldrichtung.

Es konnte bei C_{11} , C' und C_{44} bei allen Temperaturen und in allen

Kristallrichtungen immer ein Anstieg der elastischen Konstanten beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in Abb. 7.12, 7.13, 7.15, 7.17 und 7.19 zu erkennen. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf Volumenmagnetostriktion zurückzuführen, die bisher noch nicht betrachtet wurde.

Eine andere Möglichkeit ist die Aufspaltung des Kristallfeldgrundzustands von Nd_3Se_4 . Da bei Nd_3Se_4 die Aufspaltung des Grundzustands aber sehr viel kleiner als bei Ce_3S_4 ist /14/, sollten die dadurch bedingten Änderungen der elastischen Konstanten kleiner als bei Ce_3S_4 sein.

b) Die Magnetfeldrichtung wurde im magnetisch gesättigten Zustand bei konstanter Feldstärke und Temperatur gedreht.

Bei diesen Messungen war die Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle senkrecht und die Polarisationsrichtung einmal senkrecht und beim anderen Mal parallel zur Magnetfeldrichtung. Die elastische Konstante C' änderte sich dabei um ca. 30% (Abb. 7.21).

Wendet man für ein in Richtung $[1\bar{1}0]$ liegendes Magnetfeld die Theorie von Cullen /58,59/ an, so erhält man für die gemessene elastische Konstante C' aus (4.50)

$$C'^{\text{eff}} = C'^0 - \frac{B_1^2}{M_S (B_0 + B')} \quad (7.3)$$

und mit $B \parallel [001]$

$$C'^{\text{eff}} = C'^0 \quad (7.4)$$

Die Differenz der elastischen Konstanten C' zwischen beiden Moden beträgt dann

$$\Delta C' = C'^{\text{eff}}(B \parallel [001]) - C'^{\text{eff}}(B \parallel [1\bar{1}0]) \quad (7.5)$$

$$\Delta C' = \frac{B_1^2}{M_s(B_0 + B')} \quad (7.6)$$

Man sieht also, daß die magnetoelastische Kopplungskonstante B_1 groß sein muß, um eine Änderung der elastischen Konstanten C' zu bewirken. Es ist noch zu bemerken, daß nach (4.48) und (4.50) die elastische Konstante C' für $B \parallel [001]$ größer sein müßte als für $B \parallel [1\bar{1}0]$. Die Messung (Abb. 7.21) zeigt aber genau das umgekehrte Verhalten. Der Grund dafür ist unklar. Ob beim Experiment die Kristallrichtungen verwechselt wurden oder in Formel (4.42) noch ein Vorzeichenfehler ist, bleibt offen. Zur Klärung dieser Frage sind weitere Messungen erforderlich.

Die Änderung der elastischen Konstanten $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ist sehr groß, wie es auch Cullen et al. /58/ gefunden hatten. Eine Abschätzung der Größenordnung von B_1 ist schwierig, da die Stärke der internen Felder H' nicht bekannt ist.

Bei der Messung (Abb. 7.20 unten) war das Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle, aber parallel zur Teilchenauslenkung. Nach (4.48) ist dann in magnetischer Sättigung, keine Änderung der elastischen Konstanten C' zu erwarten. Bei der Messung in Abb. 7.20 (oben) ist eine Magnetfeldabhängigkeit zu erwarten. Aus experimentellen Gründen konnte das Magnetfeld nicht über 0.7 T hinaus erhöht werden. Im Vergleich zur Messung in Abb. 7.20 oben ist die magnetoelastische Hysteresekurve aber deutlich verbreitert.

Wenn B_1 sehr groß ist, so sollte nach (4.57) auch λ_{100} sehr groß werden und damit auch die Magnetostriktion in der $[100]$ Richtung.

Da aber die Änderung von C_{11} und C_{44} selbst mit der größten bereits gemessenen Magnetostraktionskonstanten nicht zu erklären ist und da die Änderung von C_{44} 'andersherum' läuft, bleibt von den in Kap. 4.2 vorgestellten Theorien noch der ΔE -Effekt übrig.

ΔE -Effekt

Die obige Diskussion macht deutlich, daß die magnetoelastische Kopplungskonstante B_1 groß sein muß.

Dann ist nach Formeln (4.64) bis (4.68) die Magnetostruktionskonstante ebenfalls groß, da nach (4.57) λ_{100} proportional zu B_1 ist.

Es kann also mit einem großen ΔE -Effekt gerechnet werden, weil in den Formeln (4.64) bis (4.69) die Magnetostruktionskonstante λ immer quadratisch eingeht. Dadurch läßt sich der große Anstieg von C_{11} begründen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die gemessene Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten nur durch eine Kombination von verschiedenen Beiträgen erklärt werden kann.

Ein magnetostriktiver Beitrag ist bei allen Messungen sicherlich vorhanden aber nicht dominierend. Der große Anstieg der elastischen Konstanten C_{11} von unmagnetisierten Zustand bis zur Sättigung beruht auf dem ΔE -Effekt, während die Änderungen im gesättigten Bereich auf magnetoelastische Kopplung zurückzuführen sind.

7.5 Messergebnisse von Nd_3Se_4 für $T > T_{\text{mag}}$

Für $T > T_{\text{mag}}$ wurden von Nd_3Se_4 nur die elastischen Konstanten C' und C_{44} magnetfeldabhängig bei verschiedenen konstanten Probertemperaturen gemessen. Die Ergebnisse von C' werden im nächsten Abschnitt vorgestellt, während die Ergebnisse von C_{44} in Kapitel 7.5.2 behandelt werden. Zum Vergleich sind dort noch einmal die Meßergebnisse Ce_3S_4 mit aufgeführt.

7.5.1 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C'

Zur Messung der elastischen Konstanten bei $T > T_{\text{mag}}$ war die Temperatur stabilisiert. Sodann wurde das parallel zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle liegende Magnetfeld eingeschaltet, die Feldstärke von 0 T an bis zu 4.5 T erhöht und anschließend langsam wieder bis zu 0 T abgesenkt. Danach wurde die Magnetfeldrichtung gewechselt und die Messungen mit negativer Feldrichtung wiederholt, so daß C' jeweils bei steigender und fallender Feldstärke gemessen wurde.

Abb. 7.22 zeigt die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ bei drei verschiedenen Meßtemperaturen. Bei der unteren Meßkurve in Abb. 7.22 war die Temperatur während der Messung nicht ganz stabil. Zu Beginn der Messung betrug sie 100.2 K und am Ende 101.8 K, so daß ein Mittelwert von 101 K zugrunde gelegt wurde. Abb. 7.22 macht deutlich, daß die Änderung der elastische Konstante C' umso größer ist, je weiter die Temperatur von T_{mag} entfernt ist.

Die elastische Konstante C' verläuft spiegelsymmetrisch zur Linie um $B = 0$ T und hat den Verlauf einer Parabel. Deshalb wurde C' nach der Formel (4.72) unter Vernachlässigung des zweiten Terms angepasst. Dann reduziert sich Formel (4.72) zu

$$C'(B) = C_0 + b \cdot B^2 \quad (7.7)$$

Wie aus den Meßkurven ersichtlich ist, paßt der Fit (durchgezogene Linie), der mit Hilfe eines Computerprogramms durchgeführt wurde, bei den drei Meßtemperaturen sehr gut, so daß die von Lüthi gemachte Vorhersage der quadratischen Feldabhängigkeit erfüllt ist.

Die erhaltenen Fitparameter für die drei Meßtemperaturen sind in

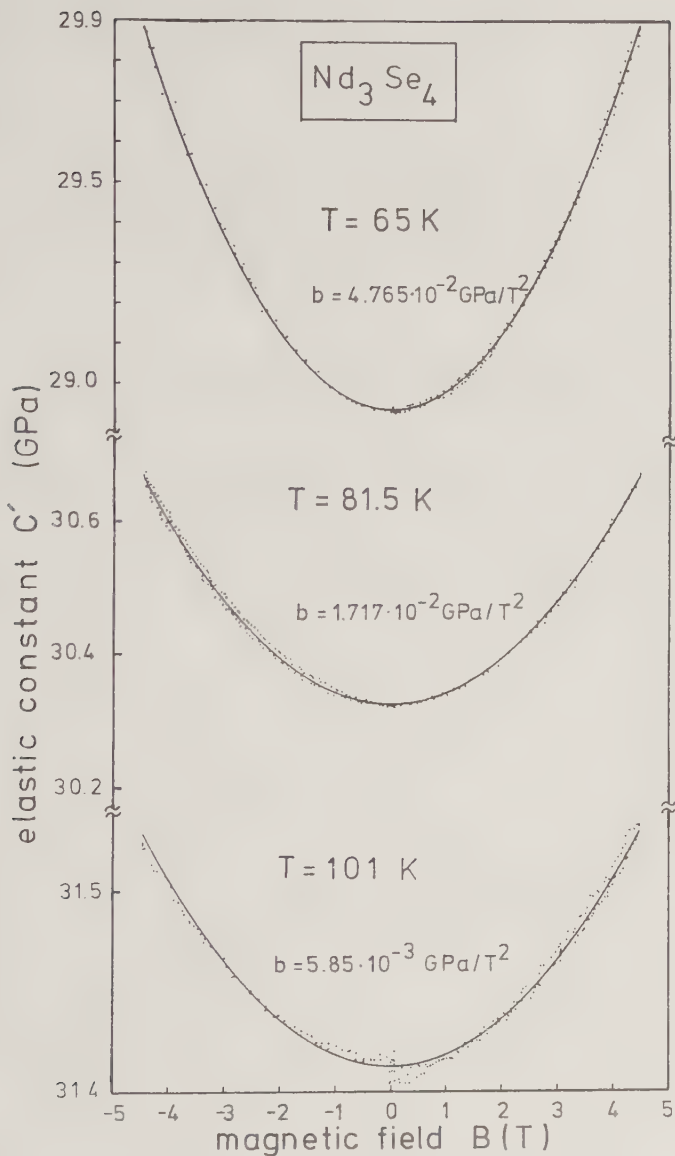


Abb. 7.22 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C' bei Temperaturen größer T_{mag}

Tabelle 7.5 eingetragen, zusammen mit den relativen Änderungen von C' in Prozent, bezogen auf den Messwert bei $B = 0$ T.

T(K)	C_0 (GPa)	$b(\text{GPa/T}^2)$	$\Delta C'/C$ (%)
65.2	28.932	$4.765 \cdot 10^{-2}$	3.33
81.4	30.324	$1.717 \cdot 10^{-2}$	1.15
101.1	31.412	$5.85 \cdot 10^{-3}$	0.38

Tabelle 7.5 Fitparameter für die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C' für Temperaturen $> T_{\text{mag}}$

Wird der Fitparameter b gegen die Meßtemperatur aufgetragen, so ergibt sich der in Abb. 7.23 gezeigte Verlauf.

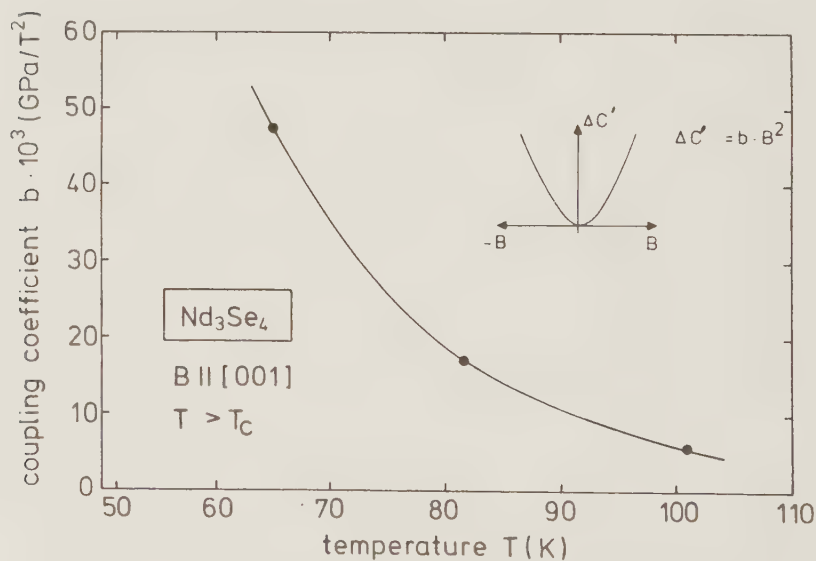


Abb. 7.23 Fitparameter b in Abhängigkeit von der Temperatur

Die erhaltene Kurvenform hat das Aussehen einer Exponentialfunktion. Wird der Logarithmus von b gegen die Meßtemperatur aufgetragen, so läßt sich durch die drei Punkte eine Gerade ziehen, aus deren Steigung

und Achsenabschnitt die Formel

$$b = k_1 \cdot e^{-k_2(T - T_c)} \quad (7.8)$$

abgeleitet werden kann. Es wurden mit $T_c = 52 \text{ K}$ gefunden:

$$k_1 = 0.1054 \text{ GPa/T}^{-2}, \quad k_2 = 0.06 \text{ K}^{-1}.$$

Die Konstante b läßt sich also durch eine Exponentialfunktion darstellen.

7.5.2 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44}

Die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} wurde auf dieselbe Art und Weise gemessen wie die von C' . Abb. 7.24 zeigt die Meßkurven bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Messung im unteren Teil der Abb. 7.24 war die Temperatur nicht konstant. Anfangs betrug sie 71.1 K und hatte am Ende 72.9 K erreicht. Es wurde deshalb ein Mittelwert von 72 K zugrunde gelegt.

Die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} in Abb. 7.24 verläuft genau umgekehrt zu der von C' . Die Meßkurve ist nach unten geöffnet und nicht nach oben wie bei C' in Abb. 7.22.

Die magnetfeldabhängige Änderung der elastischen Konstante C_{44} ist nur sehr klein und nimmt mit höherer Temperatur ab. Für die Messung bei 61 K ergibt sich eine Änderung von 1.76% bezogen auf den Wert von C_{44} bei 0 T. Bei 72 K beträgt die Änderung lediglich 0.52%.

Es fällt auf, daß bei der Temperatur von 61 K, die nur 9 K über der magnetischen Phasenübergangstemperatur liegt, der Kurvenverlauf deutlich von dem einer Parabel abweicht. Der Fit mit Formel (7.7) ist dann nicht mehr erfolgreich, weswegen die gesamte Formel (4.72) zum Fit genommen wurde.

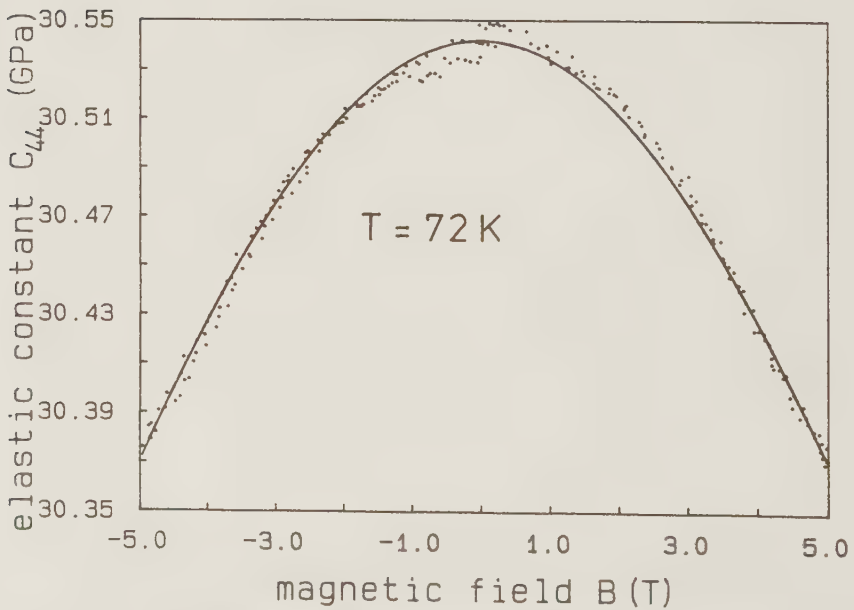
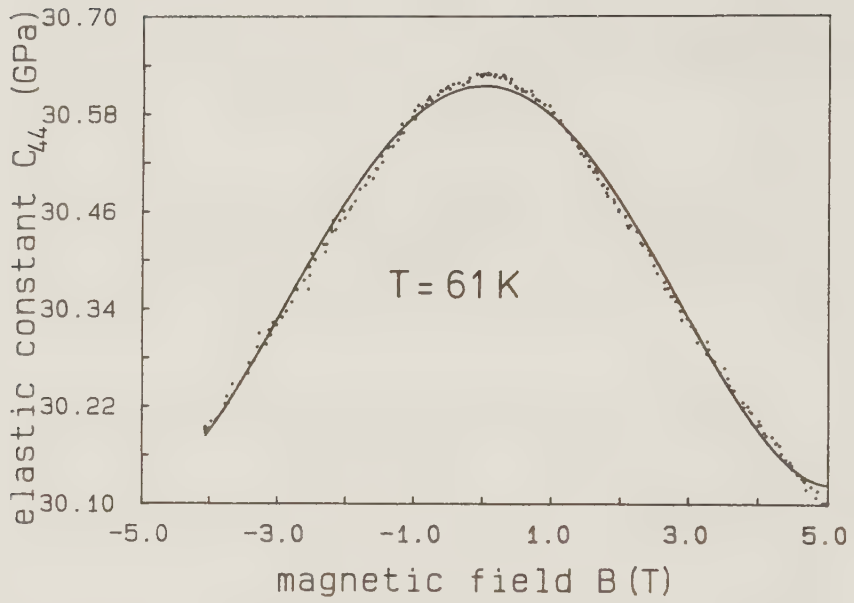


Abb. 7.24 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} bei Temperaturen größer T_{mag}

Der Fit wurde deshalb mit der Formel

$$C_{44}(B) = C_{44}^0 + b \cdot B^2 + a \cdot B^4 \quad (7.9)$$

durchgeführt. In Abb. 7.24 sind die Meßdaten und der Kurvenverlauf nach Formel (7.9) wiedergegeben, während die Fitparameter und die relativen Änderungen der elastischen Konstanten C_{44} in Tabelle 7.6 eingetragen sind.

T(K)	C_{44}^0 (GPa)	$\Delta C_{44}/C_{44}$ (%)	b(GPa/T ²)	a(GPa/T ⁴)
61	30.616	1.76	$-3.89 \cdot 10^{-2}$	$7.67 \cdot 10^{-4}$
72	30.54	0.52	$-7.69 \cdot 10^{-3}$	$3.41 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 7.6 Fitparameter a und b nach Formel (7.9) zur elastischen Konstanten C_{44} in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Aus Abb. 7.24 ist zu ersehen, daß für die Temperatur von 72 K der Fit die Meßdaten gut wiedergibt. Bei der Temperatur von 61 K sind die Abweichungen zwischen Fit und Datenpunkten viel größer, die Fitfunktion (7.9) paßt nicht so gut. Dies ist vermutlich auf die bei der Herleitung von (4.72) vernachlässigten Terme höherer Ordnung zurückzuführen.

Da die Formel (7.9) den Kurvenverlauf bei T = 61 K nicht befriedigend wiedergeben kann, wurde folgender Ansatz für eine Lorentzfunktion gewählt

$$C_{44} = C_{44}^0 + \frac{a}{1 + b \cdot B^2} \quad , \quad (7.10)$$

wobei C_{44}^0 , a und b die Fitparameter sind.

Für den Fall, daß der Summand $b \cdot B^2 \ll 1$ ist, kann (7.10) entwickelt werden. Sie geht dann in (7.7) über und beschreibt eine Parabel.

$$C_{44} = [C_{44}^0 + a] - a \cdot b \cdot B^2 \quad (7.11)$$

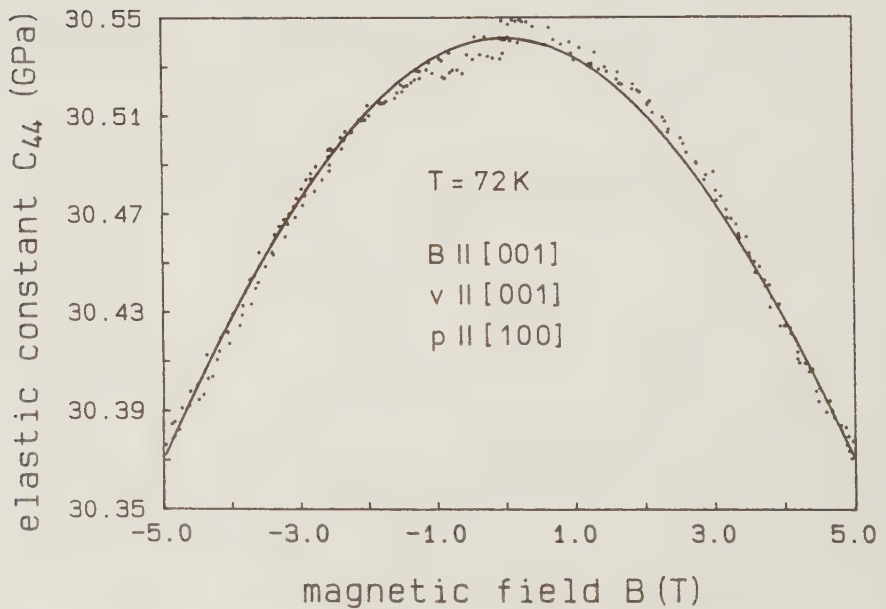
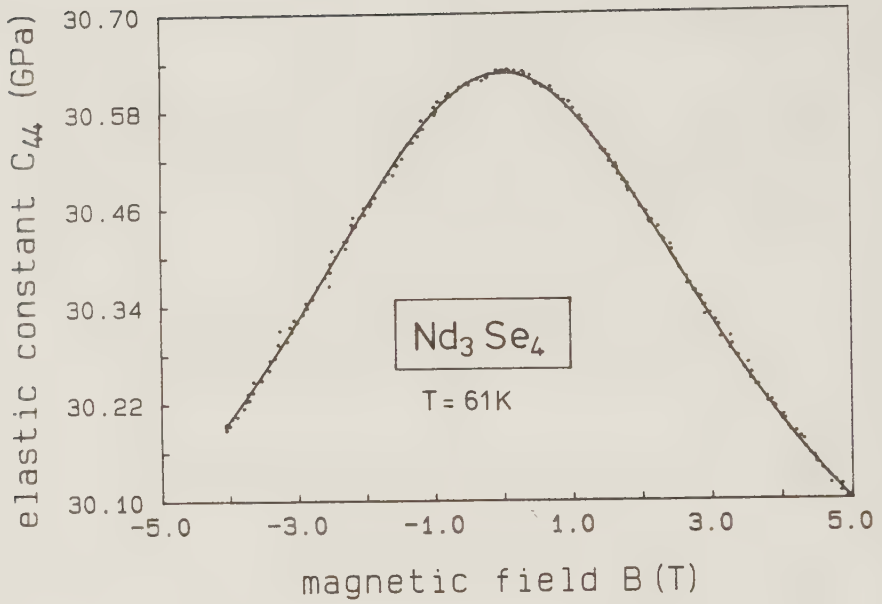


Abb. 7.25 Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} bei Temperaturen größer T_{mag}

In Abb. 7.25 sind dieselben Meßkurven von C_{44} mit (7.10) angepaßt worden. Es ist zu sehen, daß die Funktion nach (7.10) den Kurvenverlauf wesentlich besser wiedergibt als (7.9). Die theoretische Fitkurve paßt bei beiden Temperaturen gut an die experimentellen Daten. Tabelle 7.7 gibt die Fitparameter nach Formel (7.10) für beide Messungen wieder.

T(K)	C_{44}^0 (GPa)	a(GPa/T ²)	b(GPa/T ⁴)
61	29.731	0.8966	$5.71 \cdot 10^{-2}$
72	28.98	1.5560	$4.94 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7.7 Fitparameter nach Formel (7.10) zur elastischen Konstanten C_{44} für Nd_3Se_4 in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

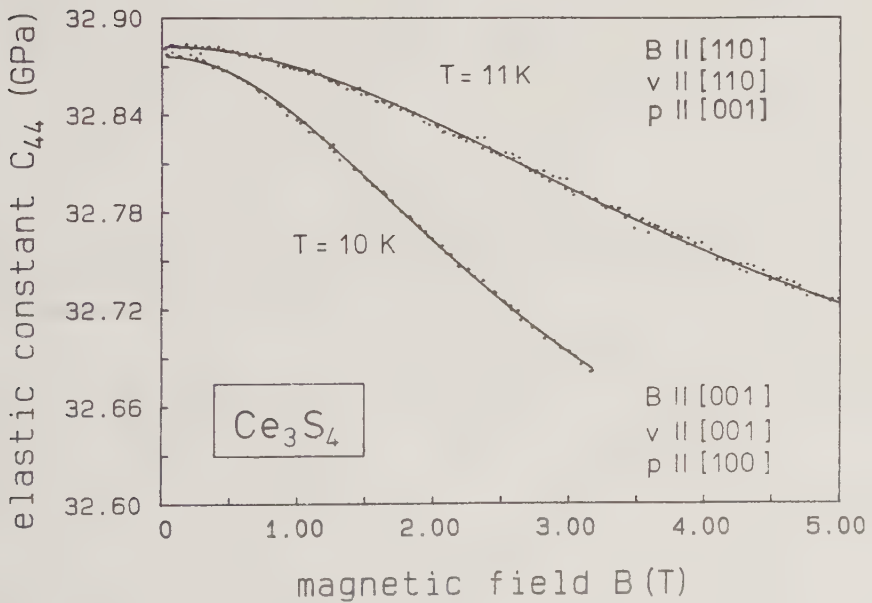


Abb. 7.26 Elastische Konstante C_{44} von Ce_3S_4 in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die durchgezogenen Linien sind die Fitkurven nach Formel (7.10).

Falls obiger Ansatz zur Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten C_{44} gerechtfertigt ist, sollten sich auch die Meßergebnisse von C_{44} mit (7.10) anpassen lassen.

In Abb. 7.26 sind noch einmal die Meßergebnisse von C_{44} dargestellt, zusammen mit den theoretischen Kurven, die nach (7.10) gefittet wurden.

Es ist auch hier festzustellen, daß der Fit nach Formel (7.10) wesentlich besser an die Meßdaten paßt. Die Fitparameter für C_{44} sind in Tabelle 7.8 zusammen mit der relativen Änderung von C_{44} eingetragen.

T(K)	C_{44}^0 (GPa)	$\Delta C_{44}/C_{44}(\%)$	a(GPa/T ²)	b(GPa/T ⁴)
10	32.52	0.56 (3T)	0.353	0.1204
11	32.590	0.26 (3T)	0.293	0.0478

Tabelle 7.8 Fitparameter von C_{44} nach Formel (7.10) zur elastischen Konstanten C_{44} in Abhängigkeit vom Magnetfeld

7.5.3 Diskussion für $T > T_{\text{mag}}$

Nach der Theorie von Lüthi sollten sich die elastischen Konstanten im paramagnetischen Bereich nach Formel (4.72) quadratisch zum angelegten Magnetfeld ändern. Diese Änderung wird durch die Verzerrungsabhängigkeit des Austauschintegrals J verursacht.

Die elastische Konstante C' zeigt in der Tat bei allen Meßtemperaturen eine quadratische Feldabhängigkeit. Die Änderung der elastischen Konstanten C' ist um so größer, je dichter die Meßtemperatur an T_{mag} liegt.

Die Temperaturabhängigkeit des Fitparameters b in Formel (7.7) konnte durch $b = k_1 \cdot \exp(-k_2(T - T_{\text{mag}}))$ beschrieben werden.

Bei der elastischen Konstanten C_{44} ist die Magnetfeldabhängigkeit unterschiedlich. Während C' mit steigendem Magnetfeld ansteigt, fällt C_{44} dagegen ab.

Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß in (4.70) die Ableitungen $\partial^2 J / \partial \epsilon_{\Gamma}^2$ bzw. $\partial J / \partial \epsilon_{\Gamma}$ sowohl positiv als auch negativ sein können, abhängig von der elastischen Verzerrung ϵ_{Γ} . Zur Messung der

elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} wird eine unterschiedliche elastische Verzerrung ϵ_T an die Probe gelegt, was zu einer ungleichen Kurvenform führt.

Es wurden bei C_{44} dicht an T_{mag} deutliche Abweichungen von der parabelförmigen Kurvenform festgestellt, was sich durch die größere Nähe an T_{mag} deuten läßt. Bei der Herleitung von (4.72) wurde die Entwicklung von J nach ϵ_T nur bis zu Termen der zweiten Ordnung durchgeführt und Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Wird für die Fitfunktion der zweite Term aus (4.72) mitgenommen, so paßt die Fitkurve zwar besser an die Daten (Abb. 7.24), ist aber immer noch nicht zufriedenstellend.

Erst wenn eine Lorentzfunktion zugrundegelegt wird, verläuft der Fit zufriedenstellend, da dann die zur Herleitung von (4.72) vernachlässigten Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden. Für Magnetfelder $B \approx 0 \text{ T}$ gibt die Entwicklung der Lorentzfunktion das quadratische Verhalten von C' wieder (Formel (7.7)).

Es läßt sich also sagen, daß die Fitfunktion die Meßwerte gut wiedergibt.

Besonders deutlich ist dieses auch an der elastischen Konstanten C_{44} von Ce_3S_4 zu sehen. Hier ist die Abweichung von der Parabelform besonders groß, trotzdem ist auch hier die Fitfunktion zufriedenstellend.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, daß die Theorie von Lüthi /71,72/ in der Lage ist, das beobachtete magnetfeldabhängige Verhalten von C' und C_{44} zu beschreiben.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elastischen Konstanten der Seltenerd-Chalkogenide temperatur- und magnetfeldabhängig untersucht.

Bei temperaturabhängigen Messungen zeigten die elastischen Konstanten C' und C_{11} ein anomales Weichwerden, während sich C_{44} normal verhält.

Die anomale Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten konnte quantitativ mit einem Deformationspotentialmodell erklärt werden, welches unter der Annahme entwickelt wurde, daß die Fermienergie in einem schmalen, nach der irreduziblen Darstellung E_g transformierenden 5d Leitungsband mit stark variierender und hoher Zustandsdichte lokalisiert ist.

Das Weichwerden der elastischen Konstanten C' ließ sich damit konsistent bei allen Proben erklären.

Unter den obigen Annahmen sagt die Theorie voraus, daß keine Kopplung zwischen dem 5d Leitungsband mit E_g -Symmetrie und der elastischen Konstanten C_{44} möglich ist. Demzufolge renormiert C_{44} nicht, was durch Messungen bestätigt wurde.

Die Renormierung der elastischen Konstanten C_{11} konnte ebenfalls geklärt werden, da sie sich als Linearkombination der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten C' und der nur schwach von der Temperatur abhängigen Konstanten C_A darstellen läßt.

In allen gemessenen Seltenerd-Chalkogeniden ist die Abnahme der elastischen Konstanten C' groß und erreicht bei La_3S_4 etwa 70% des Raumtemperaturwerts.

Auch bei den Seltenerd-Chalkogeniden, die einen strukturellen Phasenübergang aufweisen sollen, der aus stöchiometrischen Gründen aber nicht auftritt, wurde eine ähnlich hohe Abnahme C' gefunden.

Die Verbindungen Ce_3S_4 und Nd_3Se_4 haben keinen strukturellen, sondern nur einen magnetischen Phasenübergang. Sie zeigen ebenfalls ein Weichwerden von C' , welches allerdings nicht ganz so ausgeprägt wie bei La_3S_4 ist. Bei Nd_3Se_4 ist die Abnahme von C' dicht oberhalb des magnetischen Phasenübergangs besonders groß und auf die ferromagnetische Ordnung zurückzuführen.

Alle Meßergebnisse der temperaturabhängigen elastischen Konstanten lassen auf eine Bandstrukturanomalie des E_g -Leitungsbandes schließen.

Das Weichwerden der elastischen Konstanten kann als ein reiner Bandstruktureffekt aufgefaßt werden, der in allen diesen Verbindungen immer dann auftritt, wenn das Band durch eine äußere Spannung verschoben wird. Die elastische Mode ist nach den Meßergebnissen nicht die Mode, welche den Phasenübergang treibt. Sie wird nur von der Bandstruktur-anomalie beeinflusst. Der Phasenübergangstemperatur ist aber, wie die Abhängigkeit von der Stöchiometrie vermuten läßt, streng mit der Elektronenkonzentration korreliert.

Bei den Seltenerd-Chalkogeniden mit Elektronen in 4f Orbital wurden im ferromagnetischen Bereich starke Änderungen der elastischen Konstanten gefunden, wenn sich die Probe in einem externen Magnetfeld befand. Es wurden Experimente durchgeführt, bei denen das Magnetfeld sowohl parallel, als auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle lag. In beiden Fällen verhielten sich die elastischen Konstanten unterschiedlich.

Oberhalb von T_{mag} wurden Änderungen gefunden, die viel kleiner als im ferromagnetischen Zustand sind.

Der Kurvenverlauf der magnetoelastischen Hysteresekurve konnte in zwei unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden. Ein Bereich, in dem die magnetische Sättigung noch nicht erreicht ist und in dem durch Domänenreorientierung die elastischen Konstanten beeinflusst werden. Der andere Bereich ist der magnetisch gesättigte. Hier werden die elastischen Konstanten durch Kopplung mit Spinwellen und durch das Kristallfeld beeinflusst.

Die gemessenen Änderungen wurden qualitativ auf der Basis von magnetoelastischer Kopplung, Kopplung mit Spinwellen sowie Kristallfelddauerspaltung diskutiert.

Nur durch Kombination der einzelnen Mechanismen konnten die Änderungen befriedigend erklärt werden.

Zur weiteren quantitativen Klärung der Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten sind in der Zukunft noch weitergehende Untersuchungen, auch mit größeren Einkristallen notwendig.

Anhang A1 Schaltpläne der Interfacebausteine

Die Messung der Proben temperatur und der Frequenz f_0 (Abb.5.1) erfolgte mit Hilfe eines Interfaces, welches an dem zu den Messungen verwendeten CBM 8096 Computers angeschlossen war. Das Interface besteht aus einem Einschubrahmen mit eigenem Netzteil, in den speziell für die Messung konstruierte Karten eingeschoben werden. Die Karten sind dabei direkt mit dem Adressen- und Datenbus des Computers verbunden und können durch ihn angesteuert werden. Der Interfaceraahmen sowie der Anschluß an den CBM-Rechner sind in der Dissertation von Regelsberger /98/ ausführlich beschrieben. Hier sollen nur die zu meinen Messungen benötigten Einschubkarten beschrieben werden.

A 1.1 Digital-Analog (DA) Stromgeberkarte

Der Digital-Analog Wandler (Abb. A1.1) dient dazu, den Strom für den Pt-100 Widerstand und den Kohlewiderstand, welche zur Temperaturmessung benutzt werden, vom Computer aus einzustellen.

Der AD Wandler ADC 72C hat eine Auflösung von 16 Bit und läßt sich von $-200 \mu\text{A}$ bis zu $+200 \mu\text{A}$ über das Interface mit den Befehl @HDAC(-2^{16}) für $-200 \mu\text{A}$ und @HDAC(2^{16}) für $+200 \mu\text{A}$ in 2^{16} Schritten einstellen.

Der Strom fließt dann durch die beiden Meßwiderstände und zusätzlich durch einen hochgenauen Referenzwiderstand von $32000 \Omega \pm 0.001 \%$ und ruft an allen Widerständen einen Spannungsabfall hervor, der von dem Analog-Digital (AD) Wandler (Kap. A1.2) gemessen wird. Um Thermospannungen und Offsetspannungen zu eliminieren, wird der Strom einmal positiv und einmal negativ gepolt und jeweils der Spannungsabfall an den Widerständen gemessen.

Der Kohle, bzw. der Pt-100 Widerstand berechnet sich dann

$$R_x = R_{\text{ref}} \frac{U_x}{U_{\text{ref}}} = \frac{U_{x+} - U_{x-}}{U_{\text{ref}+} - U_{\text{ref}-}},$$

wobei U_x und U_{ref} den Spannungsabfall am Widerstand x (Pt-100 oder Kohlewiderstand) und am Referenzwiderstand und das '+' bzw. '-' Zeichen die gemessenen Spannungen für positiven bzw. negativen Strom bedeuten.

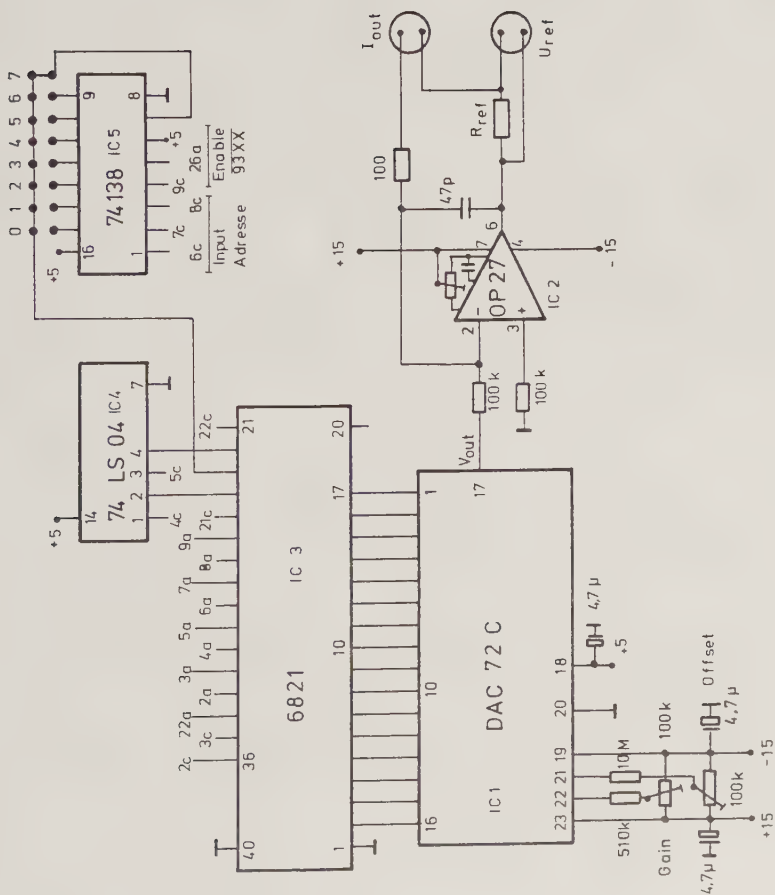


Abb. A1.1 Schaltplan der Digital-Analog Wandlerkarte

A 1.2 Analog-Digital (AD) Wandlerkarte

Der Schaltplan des zu den Messungen verwendeten AD-Wandler Einschubes ist in Abb. A1.2 dargestellt. Er besteht aus einem 8x2 Kanal Multiplexer, der jeweils eine von 8 Meßstellen an den Eingang des programmierbaren Instrumentenverstärkers (3606) legt.

Dem Multiplexer vorgeschaltet ist ein Impedanzwandler, der die hohe Impedanz der Meßstellen auf eine niedrige Impedanz transformiert, so daß die Meßwiderstände während der Messung nicht belastet werden. Alle Eingänge sind erdfreie Differenzeingänge, damit die Einstreuungen der Netzfrequenz auf die Eingangsleitungen (Brummeinstreuungen) auf ein Minimum reduziert werden.

Die Anwahl der Meßstelle sowie die Verstärkung des programmierbaren Verstärkers kann dabei vom Computer über den Computerbus und IC 5 eingestellt werden. Die Verstärkung von IC 3 kann von $2^0 = 1$ bis $2^{10} = 1024$ eingestellt werden. Der Meßbereich beträgt dabei $\pm 10 \text{ V}$ für die Verstärkung 2^0 und $\pm 10 \text{ V} \cdot 2^{-x}$ für die anderen Verstärkungen. Da es sich hier um einen 16 Bit AD-Wandler handelt wird der entsprechende Meßbereich in 2^{16} Schritte aufgelöst. Die Auflösung berechnet sich also : jeweiliger Meßbereich/ 2^{16} . Dazu kommen noch die jeweiligen Nichtlinearitäten vom Verstärker und AD-Wandler, die jedoch laut Herstellerangaben nicht größer als 0.001% sind.

Der von IC4 digitalisierte Meßwert wird danach über IC7 vom Computer übernommen und dort in Millivolt umgerechnet. Um noch vorhandene Einstreuungen der Netzfrequenz auszumitteln, ist das Steuerprogramm für das Interface so gestaltet, daß ein Meßwert jeweils 256 mal gemessen und aufaddiert und das Ergebnis anschließend durch 256 geteilt wird, so daß eine Mittelung stattfindet. Durch die Brummeinstreuung reduziert sich die effektive Auflösung auf ca. 14 Bits.

Der Befehl für einen Meßzyklus lautet @MESS(k,v), wobei k die Kanalnummer (0..7) und v den Verstärkungsfaktor (0..10) bedeuten.

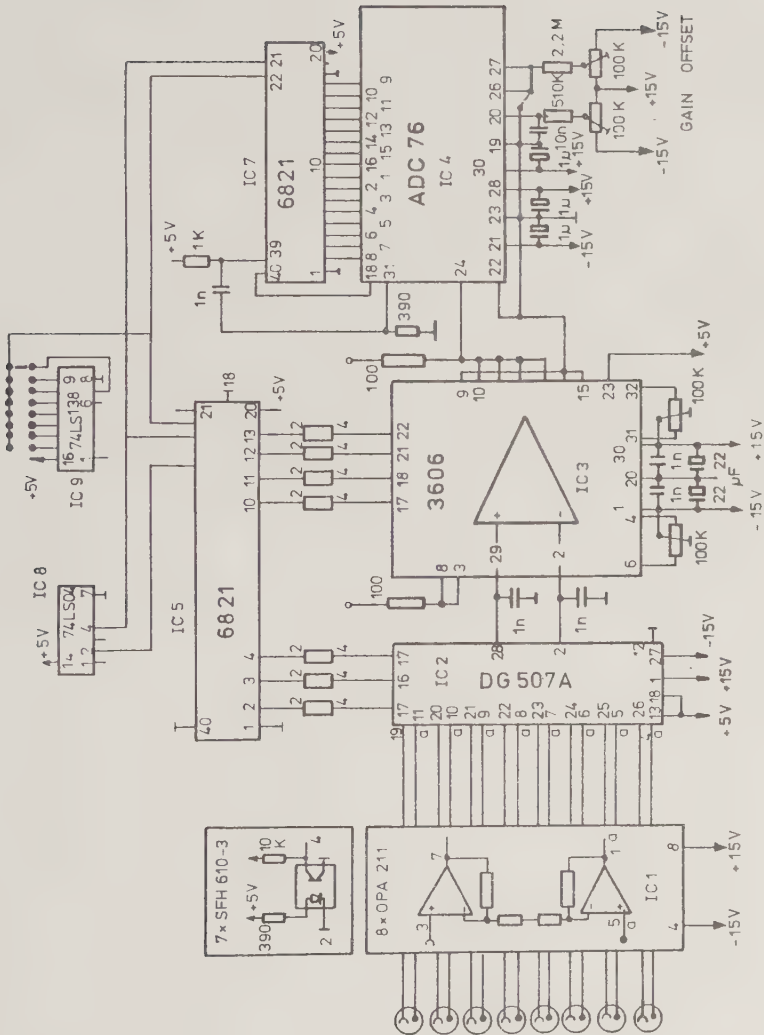


Abb. A1.2 Schaltplan der Analog-Digital Wandler Karte

A 1.3 Frequenzzählerkarte

Zur Messung der Frequenz f_0 , aus der alle anderen für das Experiment notwendigen Frequenzen abgeleitet werden, wurde die vom Computer bedienbare Frequenzzählerkarte gebaut.

Der Schaltplan dazu ist in Abb. A1.3 dargestellt. Der Frequenzzähler besteht aus der Zeitbasis (IC 5-IC 7 und IC 16), der Steuerlogik (IC 1-IC 4), dem eigentlichen Zähler (IC 8-IC 11), und den Interfaceports zum Computer (IC 12-IC 15).

Vom Computer wird dem Frequenzzähler über IC 15 ein Startpuls gegeben, der über die Steuerlogik IC 2 die Zählerbausteine auf Null stellt, für die ankommenden Pulse freigibt und die Zeitbasis startet. Die ankommenden Pulse werden nun gezählt. Nach Ablauf von einer Sekunde gibt die Zeitbasis einen Impuls an die Steuerlogik, die daraufhin den Zähler sperrt und ein Flag setzt, welches über IC 15 vom Computer gelesen wird. Daraufhin liest der Computer den Zählerstand aus.

Die Genauigkeit des Zählers richtet sich nach der Genauigkeit und Stabilität des verwendeten Quarzes, welcher die Zeitbasis steuert. Der hier verwendete Quarz mit einer Resonanzfrequenz von 8 MHz hat eine Genauigkeit und Stabilität von $\Delta f/f \approx 10^{-6}$ und eine Temperaturdrift von etwa $2 \cdot 10^{-6}/K$. Mit dem Trimmkondensator C 1 kann der Quarz auf die Sollfrequenz abgeglichen werden.

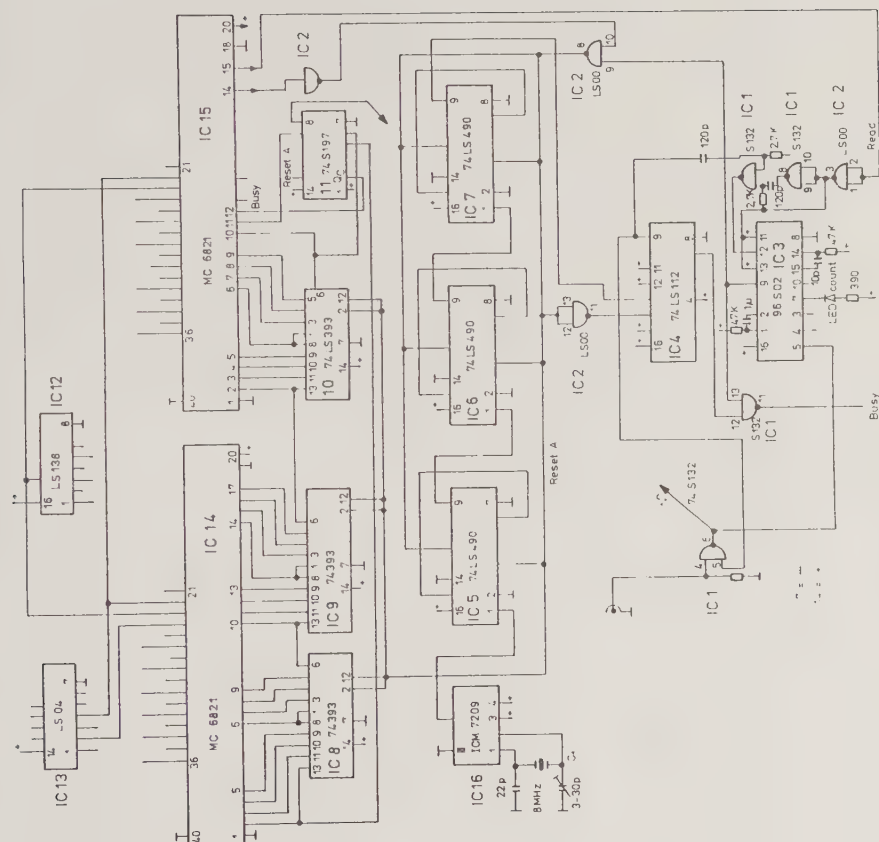


Abb. A1.3 Frequenzzählerkarte 0-50 MHz

A2 Ausgewählte Meßtabellen

Elastische Konstanten von La_3S_4

T (K)	C' (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
280	24.935	106.642	31.712
270	24.447	106.009	31.799
260	23.928	105.618	31.885
250	23.378	105.039	31.973
240	22.764	104.418	32.058
230	22.106	103.846	32.137
220	21.394	102.935	32.209
210	20.641	102.483	32.289
200	19.808	101.711	32.380
190	18.912	100.463	32.456
180	17.925	98.998	32.536
170	16.837	97.982	32.639
160	15.641	96.767	32.718
150	14.289	95.076	32.765
140	12.759	93.402	32.820
130	11.052	91.685	32.885
125	10.108	90.298	32.929
120	9.173	89.172	32.982
115	8.122	88.100	33.014
110	7.520	86.215	33.050
109	7.346	85.816	33.025
106	-	84.613	33.006
104	-	84.002	33.043
102	-	82.844	33.952
100	-	78.477	-
98	-	78.134	-

Elastische Konstanten von Ce_3S_4

T (K)	C' (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
280	33.836	113.701	32.143
260	33.507	113.615	32.268
240	33.144	113.419	32.384
220	33.666	113.173	32.500
200	33.108	112.835	32.605
180	32.476	112.397	32.683
160	30.744	111.881	32.743
140	29.864	111.127	32.797
120	28.810	110.358	32.830
100	27.528	109.325	32.848
80	26.089	108.226	32.842
60	24.357	106.529	32.832
40	22.656	105.24	32.835
20	21.093	104.028	32.865
10	20.623		32.856
9	20.581		32.847
8	20.520		32.824
7	20.166		32.625
6	19.335		32.097
5	18.887		32.022
4	18.793		32.094
3	18.888		32.206
2	19.051		32.326
1.5	19.12		-

Literaturverzeichnis

- / 1/ Crystal Structures Vol.2, R.W.G.Wyckoff
Interscience Publishers (1964)
- / 2/ F.Holtzberg, S.Methfessel
J.Appl.Phys. 37,(1966),1433-1435
- / 3/ F.Holtzberg, T.R.McGuire, S.Methfessel, J.S.Suids
J.Appl.Phys. 35,(1964),1033-1038
- / 4/ P.J.Ford, A.W.Lambson, A.J.Miller, G.A Saunders, H.Bach,
S.Methfessel
J.Phys.C: Solid State Phys. 13,(1980),L703-707
- / 5/ E.Bucher, J.P.Maita, G.W.Hull, L.D.Longiotti, B.Lüthi, P.S.Wang
Z.Physik B 25,(1976),41-48
- / 6/ P.D.Dernier, E.Bucher and L.D.Longiotti
J.Sol.State Chemistry 15,(1975), 203-207
- / 7/ E.Bucher, K.Andres, F.J.di Salvo, J.P.Maita, A.C.Gossard,
A.S.Cooper, G.W Hull
Phys.Rev.B, 11,(1975), 500-513
- / 8/ K.Westerholt, H.Bach, S.Methfessel, D.K.Ray, S.K.Gathak
Sol.State Comm. 45,(1983),137-140
- / 9/ K.Westerholt, F.Timmer, H.Bach
Phys.Rev.B 32,(1985), 2985-2992
- /10/ D.K.Ray, K.Westerholt, S.Methfessel, S.K.Gathak
Sol.State Comm. 38,(1981),783-786
- /11/ K.Westerholt, H.Bach, R.Wendemuth, S.Methfessel
J.Phys.F 10,(1980), 2459-2469
- /12/ K.Westerholt, H.Bach, S.Methfessel
Sol.State Comm. 36,(1980),431-434
- /13/ K.Westerholt, H.Bach, R.Wendemuth, S.Methfessel
Sol.State Comm. 31,(1979),961-965
- /14/ K.Westerholt
Abschlußbericht SFB 166, Teilprojekt A7,
Ruhr-Universität Bochum 1985
- /15/ Kyun Nahm
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1975
- /16/ G.Becker, J.Feldhaus, K.Westerholt, S.Methfessel
JMMM 6,(1977), 14-16
- /17/ Alois Eiling
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1980

- /18/ P.Schobinger-Papamantellos, P.Fischer, E.Kaldis
Helv.Phys.Acta 50, (1977), 453-457
- /19/ G.M.Logunov, V.M.Sergeeva
Sov.Phys.Solid.State, 11, (1970), 3061-3063
- /20/ G.M.Loginov, V.M.Sergeeva, M.F.Bryzhina
Sov.Phys.Solid.State 12, (1971), 2942-2944
- /21/ V.I.Novikov, S.S.Shalyt
Sov.Phys.Solid.State 12, (1971), 2628-2630
- /22/ V.I.Novikov, A.M.Pogarskii, S.S.Shalyt
Sov.Phys.Solid.State 15, (1973), 388
- /23/ D.K.Ray, J.P.Jardin, S.K.Ghatak, K.Westerholt
Sol.State Comm. 51, (1984), 437-440
- /24/ V.P.Zhuze, O.A.Golikova, V.M.Sergeeva, I.M.Rudnik
Sov.Phys.Solid.State 13, (1971), 669-671
- /25/ M.Acquarone, D.K.Ray
Sol.State Comm. 37, (1981), 845-852
- /26/ M.Kataoka
J.Phys.C 19, (1986), 2939-2962
- /27/ M.Kataoka
Phys.Rev.B 28, (1983), 2800-2815
- /28/ M.Kataoka
Phys.Lett. 80a, (1980), 35-39
- /29/ Z.P.Chang, G.R.Barsch
Phys.Rev.B 22, (1980), 3242-3255
- /30/ S.K.Ghatak, J.Labbe, D.K.Ray
Sol.State Comm. 41, (1982), 359-363
- /31/ S.K.Ghatak, D.K.Ray, C.Tannous
Phys.Rev.B 18, (1978), 5379-5384
- /32/ E.Pytte
Phys.Rev.B 4, (1971), 1094-1100
- /33/ L.J.Sham
Phys.Rev.B 6, (1972), 3584-3592
- /34/ R.W.Cohen, G.D.Cody, J.J.Halloran
Phys.Rev.Lett. 19, (1967), 840-843
- /35/ R.N.Bhatt
Phys.Rev.B 17, (1978), 2947-2955
- /36/ R.N.Bhatt, W.L.McMillan
Phys.Rev.B 14, (1976), 1007-1027

- /37/ R.N.Bhatt
Phys.Rev.B 16,(1977),1915-1932
- /38/ H.Hasegawa, M.W.Finnis, D.G.Pettifor
J.Phys.F 15,(1985),19-34
- /39/ D.K.Ray, J.P.Jardin
Phys.Rev.B 33,(1986),5021-5027
- /40/ S.K.Ghatak, D.K.Ray
Phys.Rev.B 31(1985),3064-3068
- /41/ D.K.Ray, S.K.Ghatak
Phys.Rev. B 36,(1987), 3868-3873
- /42/ W.Rehwald, M.Rayl, R.W.Cohen, G.D.Cody
Phys.Rev.B 6,(1972),363-371
- /43/ D.C.Wallace
Solid State Physics Vol 25,(1970),301-404
- /44/ N.Wruk
Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1984
- /45/ B.Lüthi, W.Rehwald
Structural Phase Transitions I
Ed. R.A.Müller, H.Thomas, Topics in Current Physics,
Springer 1981
- /46/ R.W.Keyes
Solid State Physics Vol 20,(1967),37
- /47/ R.Trueell, C.Elbaum, B.B.Chick, Ultrasonics,
Academic Press, New York, London 1969
- /48/ U.Rehwald
Adv.Phys.22(1973),721
- /49/ B.Lüthi, M.Niksch, R.Takke, W.Assmus, W.Grill
Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnets
Ed. Gürtkin, Suski, Zolnieriek, Plenum Pub. Corp. 1982
- /50/ W.Ludwig
Springer Tracts in Modern Physics
- /51/ U.Kawald
Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1988
- /52/ J.Bardeen
Phys.Rev. 75,(1949),1777
- /53/ C.K.Kim, K.Nahm, Y.Cho
Seminarvortrag Ruhr-Universität Bochum (1987)
- /54/ R.C.LeCraw, R.L.Comstock
Physical Acoustics Vol IIIb, Ed. Mason

- /55/ C.Kittel
Rev.Mod.Phys. 21,(1949),541
- /56/ B.A.Auld in Applied Solid State Science
1971, Vol 2, Ed. Wohlfahrt
- /57/ G.Simon
Z.Naturforschung, 13a,(1958), 84-89
- /58/ J.R.Cullen, S.Rinaldi, G.V.Blessing
J.Appl.Phys. 49,(1978), 1960-1965
- /59/ S.Rinaldi, J.R.Cullen, G.V.Blessing
Phys.Letters 61A,(1977), 465-467
- /60/ R.L.Melcher, D.I.Bolef, R.W.H.Stevenson
Sol.State Comm. 5,(1967), 735-738
- /61/ R.L.Melcher, D.I.Bolef
Phys.Rev. 178,(1969), 864-873
- /62/ R.L.Melcher, D.I.Bolef
Phys.Rev. 186,(1969), 491-506
- /63/ B.D.Cullity
Introduction to magnetic materials
Addison-Wesley Pub. Co., 1972
- /64/ E.W.Lee
Rep.Prog.Phys. 18,(1955), 184-229
E.W.Lee
Proc.Phys.Soc. 72,(1958), 249-258
- /65/ B.Lewis, R.Street
Proc.Phys.Soc. 72,(1958), 604-617
- /66/ Kneller, Ferromagnetismus
Springer Verlag, 1962
- /67/ Chikazumi, Physics of Magnetism
John Wiley and Sons, 1964
- /68/ Vonsowski, Magnetism,
John Wiley and Sons, 1974
- /69/ R.Becker, W.Döring, Ferromagnetismus
Springer Verlag 1939
- /70/ S.Siegel, S.L.Quimby
Phys.Rev. 49,(1936), 663
- /71/ B.Lüthi, J.Moran, R.J.Pollina
J.Phys.Chem.Solids 31,(1970),1741-1758
- /72/ T.J.Moran, B.Lüthi
J.Phys.Chem.Solids 31,(1970),1735-1740

- /73/ H.Ihrig, D.Vigren, J.Kübler, S.Methfessel
Phys.Rev.B 8, (1972), 4525-4533
- /74/ H.E.Bömmel
Phys. Rev. 96, (1954), 220
- /75/ L.Mackinnon
Phys.Rev 98, (1955), 1181
- /76/ L.Mackinnon
Phys.Rev 98, (1955), 1210
- /77/ K.Brugger
J.Appl.Phys. 36, (1965), 759
- /78/ B.Lüthi, M.E.Mullen, K.Andreas, E.Bucher, J.P.Maita
Phys.Rev.B, 8, (1973), 2639-2648
- /79/ G.A.Alers, J.R.Neighbours, H.Sato
J.Phys.Chem.Solids 9, (1958), 21-27
- /80/ S.B.Palmer, C.Isci
Physica 86-88B, (1977), 45-46
- /81/ M.Long, A.R.Wazzan, R.Stern
Rhys.Rev. 178, (1969), 775-780
- /82/ Y.Kawai, T.Ogawa
Phys.stat.sol. (a) 60, (1980), K163-66
- /83/ M.Rosen, D.Kalir, H.Klimer
J.Phys.Cem.Solids 35, (1974), 1333-1338
- /84/ B.Lüthi, R.J.Pollina
Phys. Rev. 167, (1968), 488-492
- /85/ G.Hausch, E.Török
JMMM 6, (1977), 269-272
- /86/ B.Lüthi
Appl.Phys.Lett. 6, (1965), 234-236
- /87/ T.J.Moran, B.Lüthi
Phys.Rev. 187, (1969), 710-714
- /88/ P de V du Plessis
J.Phys.F 6, (1976), 873-888
- /89/ S.B.Palmer, J.T.Lenkker
Physica 86-88B, (1977), 43-44
- /90/ K.Andreas, E.Bucher, S.Darak, J.P.Maita
Phys.Rev.B, 6, (1972), 2716
- /91/ G.A.Alers, J.R. Neighbours, H.Sato
J.Phys.Cem.Solids 13, (1960), 40-55

- /92/ M.Long, R.Stern
Phys.Rev.B 4,(1972) ,4094-4099
- /93/ B.Butler, D.Givord, F.Giford, S.B.Palmer
J.Phys.F 17,(1982), 2813-2822
- /94/ K.Westerholt
Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1975
- /95/ D.P.Schumacher, C.A Hollingsworth
J.Phys.Chem.Solids 27,(1966), 749-753
- /96/ B.Liithi
Dynamical Properties of Solids, Vol.3
Eds G.K.Horton, A.A.Maradudin
North Holland Publ.Co. 1980
- /97/ F.Sayet
JMMM 58,(1986),334-346
- /98/ M.Regelsberger
Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1984)
- /99/ A.E.Clark
Ferromagnetic Materials Vol.1
Ed. Wohlfahrt
- /100/ R.M.Bozorth, W.P.Mason, H.J.McScimmin, G.J.Walker
Phys.Rev. 75,(1949), 1954
- /101/ H.Fütterer, N.Wruk, J.Pelzl, H.Bach, K.H.Höck, G.A.Saunders
Verhandlungen der DPG 5,(1986), 293-295
- /102/ N.Wruk, H.Fütterer, H.Bach, J.Pelzl, K.-H.Höck, G.A.Saunders
Proceedings of the Second Int.Conference on Phonon Physics
Budapest, Aug. 26-31,(1985), p.293
World Scientific Publishing Co. Pte Ltd
- /103/ H.Fütterer, J.Pelzl, H.Bach, G.A.Saunders, H.A.A.Sidek.
J.Mat.Sci.23,(1988), 121-125
- /104/ H.Fütterer, T.Yohannes, H.Bach, J.Pelzl
J.Appl.Phys. 63,(1988), 3933
- /105/ H.Fütterer, T.Yohannes, H.Bach, J.Pelzl, K.Nahm, C.K.Kim
J. de Phys C8,(1988), 461-462

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Experimentalphysik VI unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Pelzl und wurde im Rahmen des SFB 166 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Pelzl für seine stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Dr. H. Bach und seinen Mitarbeitern vom Institut für Experimentalphysik IV der Ruhr-Universität möchte ich für die mühevollen Herstellung der Einkristalle sowie für die Möglichkeit danken, die notwendigen Laueaufnahmen durchzuführen.

Die Messungen der elastischen Konstanten an La_3S_4 und Ce_3S_4 unter hydrostatischem Druck erfolgten an der Universität Bath in England. Hier gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Saunders und seinen Mitarbeitern.

Für die Unterstützung bei der Interpretation des Temperaturverhaltens der elastischen Konstanten danke ich Herrn Prof. Dr. C. K. Kim und Herrn Prof. Dr. K. Nahn von der Yonsei Universität in Seoul, Korea.

Herrn Dr. Eckholt von der KFA Jülich danke ich für die Durchführung von Neutronenstreuexperimenten.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern und Kollegen, die mir bei der Durchführung der Arbeit mit Rat und Tat geholfen haben.

LEBENS LAUF

Geburtsdatum : 1.4.1950
Geburtsort : Gelsenkirchen
Familienstand : verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit : deutsch

1956 - 1964 Besuch der Volksschule in Gelsenkirchen
1964 - 1967 Lehre als Werkzeugmacher bei der Siemens AG in Gladbeck
1967 - 1969 Werkzeugmacher bei der Siemens AG in Gladbeck
1965 - 1968 Besuch der Berufsaufbauschule (Abendform) in Gladbeck mit
dem Abschluß Fachschulreife
1969 - 1972 Studium an der Fachhochschule Bochum Fachbereich
Maschinenbau mit Abschluß als 'Ingenieur grad'
1972 - 1973 Fertigungsplaner bei der Siemens AG in Witten
1973 - 1981 Physikstudium an der Ruhr-Universität Bochum mit
Abschluß 'Dipl.Physiker'
1981 - 1987 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ruhr-
Universität Bochum, Doktorand am Lehrstuhl für
Experimentalphysik VI, Prof.Dr.Pelzl.
ab 1988 Mitarbeiter bei der Mannesmann-Kienzle AG in
Villingen-Schwenningen.

Harald Fütterer

